JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 132

1 9 3 2

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet. Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, sind zu senden an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt

zu Band 132

(Neue Folge)

Heft 1/4

(November 1931)

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

R. Stollé und L. Ester: Über die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Diphenylenessigsäure 1

Mitteilungen aus der Chem. Abtlg. des Deutschen Hygienischen Institutes zu Prag.

Hanns John: Chinolinderivate, XXXIII. 6-Methyl-2-phenyl-4-amino-chinolin und 8-Methyl-2-phenyl-4-amino-chinolin 15

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

Ernst Koenigs und Alfred Wylezich: Über einige p-Alkylsulfonyl-phenylhydrazine 24

Mitteilung aus der Anorgan. Abteilung des Chemischen Institutes der Universität Bonn.

O. Schmitz-Dumont und H. H. Saenger: Über die Polymerisation des Indols. III. Mitteilung. Mit 3 Figuren 39

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

Fr. Hein: Über die Organochromverbindungen und ihre Beziehung zur Komplexchemie des Chroms. Mit 2 Figuren 59

Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.

Hans Th. Bucherer und Alfred Fröhlich: Zur Kenntnis der aromatischen Diazoverbindungen. III. Mitteilung 72

Heft 5/7

(November 1931)

Seite

Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.

Hans Th. Bucherer und Gert von der Recke: Beiträge zur Kenntnis der Diazoverbindungen. (IV. Mitteilung) 113

Mitteilung aus dem Chem. Laborat. des Deutschen Staatsrealgymnasiums in Dux und dem Chem. Laborat. der Landw. Fachabteilung der Prager Deutschen Technischen Hochschule in Tetschen-Liebwerd.

Ernst Langecker: Nitrierungsversuche in der Fluorenreihe 145

Julius Schmidt und Walter Maier: Über lichtempfindliche Diazoverbindungen. III. Mitteilung: p-Substituierte Diazo- und Tetrazoverbindungen 153

Bruno Zaar: Über die Limpricht-Piriasche Reaktion zur Gewinnung von Aldehyden 163

Bruno Zaar: Über Dodecylaldehyd 169

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.

Hans Kleinfeller und Gerda Bönig: Die Reaktion zwischen Acetylen-bis-magnesiumbromid und Aziden 175

M. Nierenstein: Zur Darstellung des Trimethylgallusaldehyds 200

Mitteilung aus dem Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungschemie der Sächsischen Technischen Hochschule Dresden.

A. Heiduschka und A. Zwergal: Beiträge zur Kenntnis der Geschmacksstoffe von Meerrettich und Rettich 201

Heft 8/10

(Dezember 1931)

Mitteilung aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Heidelberg.

R. Stollé und E. Gaertner: Über Amino-1-amino-5-tetrazole und Amino-1-hydrazino-5-tetrazol . . . 209

Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.

Hans Th. Bucherer und Max Rauch: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 14. Mitteilung: Über

Seite

Umlagerungen von Azofarbstoffen, insbesondere über die Umwandlung von Azofarbstoffen in Küpenfarbstoffe 227

Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.

Hans Th. Bucherer und Fritz Hanusch: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 15. Mitteilung: Über den Mechanismus bei der Umlagerung von Azofarbstoffen in Küpenfarbstoffe (Naphthocarbazolchinone) 274

Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.

Hans Th. Bucherer und Mosuke Hayashi: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 16. Mitteilung: Über Carbazole und Carbazolchinone (Küpenfarbstoffe der α-Naphthochinonreihe 302

Heft 11/12

(Januar 1932)

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

Burckhardt Helferich und Otto Lang: Derivate der 3- und 4-Methyl-d-glucose. Zugleich Beitrag zur Spezifität der β-Glucosidase des Emulsins . . . 321

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Chemisch-Technischen Instituts zu Moskau.

S. J. Kanewskaja: Zur Frage über die Wirkung von Kaliumhypobromit auf die Amide der Benzoyl-β-Aminosäuren. Ein neues Verfahren zur Darstellung von Verbindungen der Imidazolonreihe 335

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Chem.-Technologischen Instituts zu Moskau.

S. J. Kanewskaja und M. M. Schemiakin: Zur Kenntnis der α-Ester der Opiansäure und über die Opiansäure als Quelle zur Darstellung heterocyclischer Verbindungen. (I. Mitteilung) 341

Berichtigung zur Arbeit von Bruno Zaar, Über Dodecylaldehyd 348

Autorenregister 349

Sachregister 352

Formelregister 363

NEUE FOLGE · BAND 132 · HEFT 1 bis 4

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER†
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.60, für das Ausland Rm. —.60

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg
R. Stollé und L. Ester: Über die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Diphenylenessigsäure 1

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag
Hanns John: Chinolinderivate, XXXIII. 6-Methyl-2-phenyl-4-amino-chinolin und 8-Methyl-2-phenyl-4-amino-chinolin 15

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau
Ernst Koenigs und Alfred Wylezich: Über einige p-Alkylsulfonyl-phenylhydrazine 24

Mitteilung aus der Anorgan. Abteilung des Chemischen Institutes der Universität Bonn
O. Schmitz-Dumont und H. H. Saenger: Über die Polymerisation des Indols. III. Mitteilung. Mit 3 Figuren im Text 39

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig
Fr. Hein: Über die Organochromverbindungen und ihre Beziehung zur Komplexchemie des Chroms. Mit 2 Figuren im Text . . . 59

Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
Hans Th. Bucherer und Alfred Fröhlich: Zur Kenntnis der aromatischen Diazoverbindungen. III. Mitteilung 72

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, die vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Über die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Diphenylenessigsäure[1])

Von **R. Stollé** und **L. Ester**

(Eingegangen am 18. August 1931)

In Verfolg der noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen von R. Stollé und M. Luther[2]) wurde auch die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Diphenylenessigsäure studiert, wobei mit der Bildung eines Säureabkömmlings eines Ketenhydrats oder o-Ketens gerechnet wurde.

Ein solcher Ring würde einem Oxazolidinring entsprechen, in welchem im Vergleich zum Imidazolidin auch noch die zweite NH-Gruppe durch Sauerstoff ersetzt wäre, wie ein solcher z. B. im Äthylencarbonat vorliegt.

Die Diphenylenessigsäure schien für diese Zwecke besonders geeignet.[3])

Für den bei langem Kochen von Diphenylenessigsäure mit Oxalylchlorid, allerdings nur in geringer Menge gewonnenen gelben Körper kommt neben der Formel eines Ketenhydratoxalats (I) die eines Diphenylenoxalessigsäure-anhydrids (II) in Frage.

I

II

Mit beiden würde die gelbe Farbe, die Entfärbung acetonischer Permanganatlösung und die Spaltung durch Sodalösung schon in der Kälte unter Bildung von Oxalsäure und Diphenylenessigsäure vereinbar sein.

Unter Zugrundelegung der Formel (II) erklärt sich die

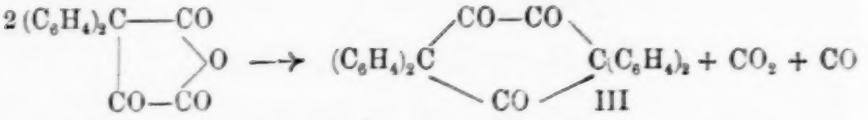
---

[1]) Vgl. L. Ester, Über die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Diphenylenessigsäure, Inaug.-Diss. Heidelberg 1922. Für die sorgfältige Durchführung verschiedener Ergänzungen bin ich meinem Privatassistenten Herrn Dr. Hanusch sehr zu Dank verpflichtet.

[2]) Ber. **53**, 314 (1920).

[3]) Vgl. dazu Wilh. Wislicenus u. W. Mocker, „Synthesen mit Diphenylenessigsäureester", Ber. **46**, 2772 (1913).

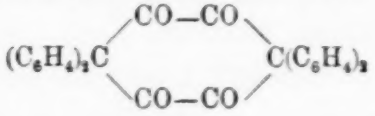
Bildung von Bis-diphenylen-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentan bei der Einwirkung von Pyridin durch Zusammentritt von 2 Molekülen Diphenylenoxalessigester-anhydrids unter gleichzeitiger Abspaltung zweier Moleküle Kohlendioxyd und eines Moleküls Kohlenmonoxyds.



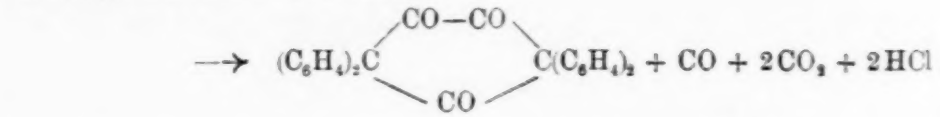
Diphenylen-vinylidenglykol-oxalester (I) müßte durch Pyridin dann zunächst eine Umlagerung in Diphenylenoxalessigsäureanhydrid (II) erlitten haben.

Bis-diphenylen-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentan (III) entsteht anderseits bei der Einwirkung von Diphenylenessigsäure und Pyridin auf Oxalylchlorid.

Die einfachste Erklärung hierfür ist wohl die, daß unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Salzsäure zunächst ein Sechserring

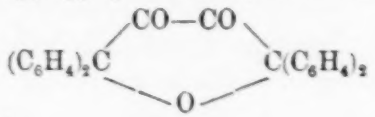


entsteht, der dann unter Abspaltung von Kohlenmonoxyd Ringverengerung unter Bildung eines Fünferrings[1]) erleidet.



Damit steht die Abspaltung von einem Molekül CO auf 2 Moleküle Diphenylenessigsäure, wie sie auch beim Versuch beobachtet wurde, im Einklang.

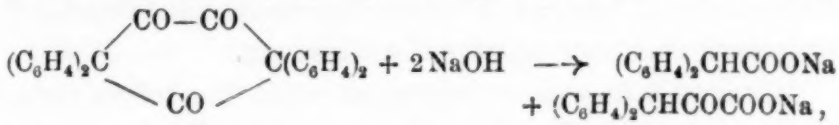
Neben Bis-diphenylen-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentan wurde unter bestimmten Bedingungen eine gelbe Verbindung von der Zusammensetzung $C_{28}H_{16}O_3$ erhalten, für die vielleicht die Formel



in Betracht kommt.

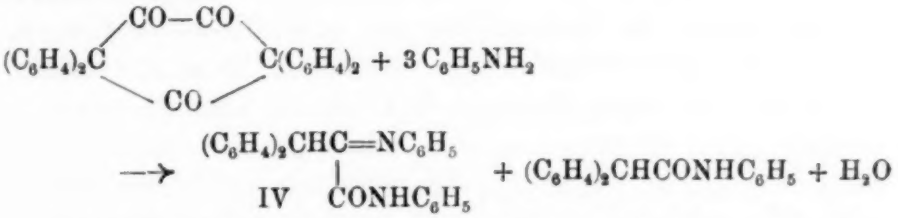
[1]) Vgl. die Bildung von Xanthogallol aus Pyrogallol, Chem. Zentralbl. 1917, II, 603.

Die Konstitution des Bis-diphenylen-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentans wurde durch seine Spaltungsreaktionen sichergestellt. 10 prozent. wäßrig-alkoholische Natronlauge spaltet bei gelindem Erwärmen in Diphenylenessigsäure und Fluorenoxalsäure

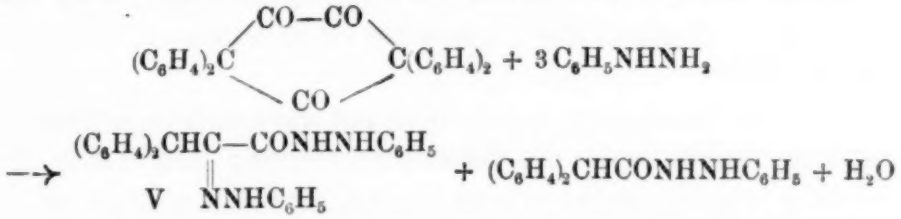


wobei in geringer Menge, herrührend von weitergehender Zersetzung auch Fluoren und Oxalsäure gefunden wurden. Die kleinen Mengen Fluorenon rühren wohl von der Oxydation des diphenylenessigsauren Natriums in der alkalischen Lösung durch den Luftsauerstoff her.[1])

Überschüssiges Anilin spaltet beim Erwärmen unter Bildung von Anilino-fluorenoxalsäure-anilid (IV) und Diphenylenessigsäure-anilid.



Phenylhydrazin entfärbt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Fluorenoxalsäure-phenylhydrazon-phenylhydrazid (V) und Diphenylenessigsäure-phenylhydrazid.



Die Darstellung von Fluorenoxalsäureanilanilid und Fluorenoxalsäure-phenylhydrazon-phenylhydrazid aus Fluorenoxalsäure-äthylester und Anilin bzw. Phenylhydrazin ist bislang nicht geglückt. Bei längerem Erwärmen gleichmolekularer Mengen Anilin und Fluorenoxalsäureäthylester entsteht Anilofluorenoxalsäureäthylester als orangefarbenes Krystallpulver, das an der Luft starken Isonitrilgeruch zeigt.

[1]) Ber. 46, 2770 (1913).

$$(C_6H_4)_2CHCOCOOC_2H_5 + C_6H_5NH_2 \longrightarrow \underset{\text{VI}}{(C_6H_4)_2\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{C}}H{=}NC_6H_5} + H_2O$$

Das bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Bis-diphenylen-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentan entstehende Produkt bedarf noch der weiteren Aufklärung.

Dibrom-2,3-fluorencarbonsäure-9 wird durch Oxalylchlorid in Gegenwart von Pyridin offenbar ebenfalls in das entsprechende Trioxocyclopentanderivat übergeführt

$$\underset{\text{VII}}{(C_6H_3Br)_2C\begin{matrix}\diagup CO-CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}C(C_6H_3Br)_2},$$

wie die intensive Rotfärbung und die Schwerlöslichkeit in organischen Mitteln zeigen.

Zur Synthese des Bis-diphenylen-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentans wurde die Darstellung von α,δ-Bis-diphenylen-β,γ-dioxobutan durch Einwirkung von einem Molekül Oxalsäureäthylester auf zwei Moleküle Fluoren in absolut ätherischer Lösung unter Verwendung von alkoholfreiem Natriumäthylat versucht. Unter Verseifung des zunächst gebildeten Fluorenoxalesters wurde nur fluorenoxalsaures Natrium erhalten.

Andererseits führte auch die Umsetzung von Oxalylchlorid mit Fluorennatrium in benzolischer Aufschlämmung nicht zum gewünschten α,δ-Bis-diphenylen-β,γ-dioxobutan, wohl aber zu kleinen Mengen Bis-diphenylen-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentan (III).

Durch Umsetzung des ersteren mit unverändertem Fluorennatrium dürfte wohl die Natriumverbindung und durch Einwirkung von Oxalylchlorid dann, wie erwähnt, zunächst der Sechserring und unter Abspaltung von Kohlenoxyd der Fünferring entstanden sein.

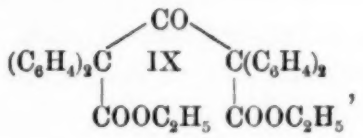
Die Umsetzung von Oxalylchlorid mit Kalium-diphenylenessigsäure-äthylester führte in guter Ausbeute zu α,α'-Bis-diphenylen-β,β'-dioxo-adipinsäure-äthylester (VIII).

$$2(C_6H_4)_2CKCOOC_2H_5 + \begin{matrix}COCl\\|\\COCl\end{matrix} \longrightarrow \underset{\text{VIII}}{(C_6H_4)_2\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{C}}\begin{matrix}\diagup CO-CO \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup\end{matrix}\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{C}}(C_6H_4)_2}$$

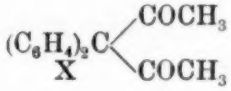
Die Verseifung zur Säure, die dann unter Kohlensäureabspaltung zum gewünschten α,δ-Bis-diphenylen-β,γ-dioxobutan führen sollte, gelang nicht, indem alkoholische Natronlauge schon in der Kälte Spaltung in Oxalsäure und Diphenylenessigsäure, die durch Einwirkung von Luftsauerstoff in der alkalischen Lösung in Diphenylenglykolsäure übergegangen war, bewirkte. Ammoniak spaltet schon in der Kälte unter Bildung von Oxamid und Diphenylenessigsäureäthylester, so daß es nicht gelang, das erhoffte Amid, das durch Einwirkung von salpetriger Säure die gewünschte Bis-diphenylen-ketipinsäure liefern sollte, zu erhalten.

Der Bis-diphenylen-ketipinsäureester ist anderseits gegen Säuren sehr beständig und erleidet, wenn angegriffen, Spaltung unter Bildung von Diphenylenessigsäure und Oxalsäure.

Versuche zur Verseifung des Bis-diphenylen-acetondicarbonsäure-äthylesters



der aus Kalium-Diphenylenessigsäureester und Phosgen gewonnen wurde, stehen noch aus. Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Diphenylenessigsäure wurde statt des erwarteten Diphenylen-vinylidenglykol-acetats unter Kohlensäureabspaltung Bis-acetylfluoren



erhalten.

Versuchsteil

Diphenylen-oxalessigsäure-anhydrid (II)

50 g bei 110° getrocknete Diphenylenessigsäure wurden mit 200 g Oxalylchlorid unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit etwa 40 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt, nachdem schon beim Anwärmen Umsetzung unter starker Salzsäure- und Kohlensäureentwicklung stattgehabt hatte. Die beim Erkalten sich abscheidenden orangefarbenen Kryställchen (etwa 0,5 g) — aus verschiedenen Versuchen gesammelt — lieferten aus heißer benzolischer Lösung

feine gelbe Nädelchen, die bei etwa 230° sich rot zu färben beginnen und unter lebhafter Gasentwicklung bei etwa 311° schmelzen.

4,665, 3,405, 2,321 mg Subst.: 12,200, 9,068, 6,194 mg CO_2, 1,469, 1,021, 0,649 mg H_2O.

$C_{16}H_8O_4$ (264)	Ber. C 72,46	H 3,03	
	Gef. „ 72,22, 72,65, 72,68	„ 3,56, 3,35, 3,13	

Diphenylen-oxalessigsäure-anhydrid lagert Brom nicht an, entfärbt aber eine Acetonlösung von Kaliumpermanganat sofort. Mit verdünnter Natriumcarbonatlösung tritt Spaltung in Diphenylenessigsäure und Oxalsäure, mit Anilin in Diphenylenessigsäure und Oxanilid ein. Vorsichtiger Zusatz von Pyridin (auch Dimethylanilin) bewirkt Zusammenlagerung zweier Moleküle unter Bildung des lebhaft rot gefärbten Bis-diphenylen-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentans, wobei sich 2 Moleküle Kohlendioxyd und 1 Molekül Kohlenmonoxyd abgespalten haben müssen. 0,5 g Diphenylen-oxalessigsäureanhydrid, in einem geeigneten Apparat im Kohlensäurestrom mit einem Überschuß von Pyridin versetzt, lieferten 20,8 ccm CO (in einem Azotometer über Kalilauge aufgefangen und analysiert) statt der für 1 Molekül berechneten Menge von 22,5 ccm.

Die bei der Einwirkung von Oxalylchlorid auf Diphenylenessigsäure gewonnenen Filtrate hinterließen nach Abdunsten des Oxalylchlorids unter vermindertem Druck und längerem Stehen des zunächst öligen Rückstandes im Vakuum über Kalk eine gelbe, feste Masse (A), die unscharf bei 68° schmolz und stark halogenhaltig war.

Eine Probe lieferte in absolut ätherischer Lösung, mit einer ätherischen Pyridinlösung versetzt, unter lebhafter Gasentwicklung in etwa 40prozent. Ausbeute Bis-diphenylen-trioxocyclopentan, was auf einen entsprechenden Gehalt an Diphenylenoxalessigsäureanhydrid oder Diphenylenoxalessigsäurechlorid schließen läßt.

Eine zweite Probe von A, in Äther gelöst, wurde in ätherische Anilinlösung unter Eiskühlung eingerührt. Das Gemisch wurde noch etwa eine Stunde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt. Die Ausscheidung bestand neben salzsaurem Anilin aus Diphenylenessigsäureanilid (Schmp. 257°) und Oxanilid (Schmp. 248°).

Bis-diphenylen-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentan (III)

Die weingelb gefärbte Lösung von 42 g (200 MM) bei 110° getrockneter Diphenylenessigsäure in 100 g Pyridin und 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde unter Rühren in Verlauf von etwa 6 Stunden zu einer mit Kältemischung gekühlten Lösung von 25,2 g (200 MM) Oxalylchlorid in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff getropft, wobei das sich abspaltende Gas im Kohlensäurestrom in einem Azotometer über Kalilauge aufgefangen und als Kohlenoxyd festgestellt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde einige Zeit auf 40° erwärmt und noch 12 Stunden sich selbst überlassen. Die zunächst entstandene rotgelbe Ausscheidung hatte sich dann intensiv rot gefärbt, wurde abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und mit viel Alkohol ausgekocht. Den durch Krystallisation aus viel Pentachloräthan gewonnenen roten Nädelchen, die bei etwa 345° schmelzen, haftet auch nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol noch etwas Pentachloräthan an, wie die, wenn auch nur schwache Grünfärbung bei der Beilsteinprobe zeigt.

I. 0,3044 g Subst.: 0,9355 g CO_2, 0,1010 g H_2O.
II. 4,029 mg „ : 12,390 mg CO_2, 1,460 mg H_2O.
III.[1]) 108,5 mg „ : 0,3 mg CO_2, 14,3 mg H_2O. — 106,0 mg Subst.: kein CO_2, 13,5 mg H_2O.
IV. 0,0769 g Subst. in 43,4970 g Nitrobenzol: $\Delta = 0{,}021°$.

		C	H	O	Mol.-Gew.
$C_{29}H_{16}O_3$ (412)	Ber.	84,44	3,91	11,62	412
	Gef. I.	83,82[2])	3,70		
	II.	83,70	4,08		
	III.			11,89, 11,32	
	IV.				421

Bis-diphenylen-2,3-trioxo-1,3,4-cyclopentan löst sich nicht in Äther, Alkohol, Aceton, Essigester, Oxalester, nur spurenweise in der Hitze in Benzol, Toluol und Chloroform. Es krystallisiert aus heißem Xylol, Pentachloräthan und Aceto-

[1]) Für die Ausführung der Sauerstoffbestimmungen sei auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. ter Meulen, Delft, bester Dank gesagt.

[2]) Die Mitteilung von W. Wislicenus und Densch, Ber. 35, 760 (1902), Anm. 3, daß die Analysen bei vielen Derivaten der Fluorenoxalsäuren nur bei Anwendung sehr langer Verbrennungsrohre (90 cm) richtige Werte für den Kohlenstoff ergaben, haben wir leider erst später gefunden.

phenon in metallischglänzenden, verfilzten Nadeln, aus denen Spuren des Lösungsmittels nur sehr schwer zu entfernen sind.

Das bei der Darstellung von Bis-diphenylen-trioxo-cyclopentan von diesem getrennte Filtrat lieferte nach dem Eindunsten im Vakuum und Behandlung des Rückstandes mit konz. Sodalösung Diphenylenessigsäure zurück.

Reduktionsmittel, wie schweflige Säure, Hyposulfit, Zinkstaub und Eisessig blieben ohne Einwirkung. Jodwasserstoffsäure und Phosphor lieferten unter Spaltung des Bis-diphenylentrioxocyclopentans Diphenylenessigsäure.

Wurde Bis-diphenylentrioxocyclopentan mehrere Stunden bei 110° mit einem Gemisch von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid behandelt, so konnte nach dem Einengen im Vakuum und Zersetzung des Rückstandes mit Eis ein orangefarbenes Pulver herausgearbeitet werden, das, mehrmals aus Benzol umkrystallisiert, bei 196° schmilzt; die eingehende Untersuchung steht noch aus.

Bis-diphenylen-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentan wurde auch bei dem Versuch Bis-diphenylen-1,4-dioxo-2,3-butan durch Einwirkung von Oxalylchlorid auf Fluorennatrium in ganz geringer Ausbeute erhalten neben Bis-diphenylenäthan.

Es wurde versucht, durch Einwirkung von Oxalester auf Fluoren Bis-diphenylen-1,4-dioxo-2,3-butan zu gewinnen, um durch Einwirkung von Phosgen auf dieses vielleicht Bis-diphenylen-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentan zu erhalten. Zu aus 6,9 g Natrium bereiteten alkoholfreien Äthylat wurde eine ät[1] ische Lösung von 7,5 g (50 MM) Oxalester und 16,6 g (100 MM) Fluoren gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde nach 8 Tagen mit Wasser versetzt; die ätherische Schicht wurde mit stark verdünnter Natronlauge gewaschen. Der beim Ansäuren der alkalischen Flüssigkeit ausfallende gelbe flockige Niederschlag schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 146° und stellt wasserfreie Fluorenoxalsäure[1]) dar.

0,3042 g Subst.: 0,9097 g CO_2, 0,1287 g H_2O.

$C_{15}H_{10}O_3$ (238)	Ber. C 75,64	H 4,23
	Gef. „ 75,48	„ 4,38

Bei der Darstellung von Bis-diphenylen-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentan durch Zutropfen von Pyridin und Diphenylen-

[1]) Ber. 35, 760 (1902).

essigsäure in Tetrachlorkohlenstoff zu einer Lösung von Oxalylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff konnte in einzelnen Fällen nach dem Eindampfen des Filtrats aus der benzolischen Lösung des Rückstandes ein gelber Körper vom Schmp. 283° herausgearbeitet werden.

Derselbe wurde in einem Fall gleicherweise erhalten, als der nach etwa 40 stündigem Kochen von Diphenylenessigsäure mit der vierfachen Menge Oxalylchlorid und Eindampfen des letzteren im Vakuum gewonnene Rückstand mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung zu einer ätherischen Pyridinlösung unter Kühlung getropft wurde. Der abgeschiedene, gelb gefärbte Brei wurde abgesaugt und mit heißem Benzol wiederholt behandelt. Durch Einengen der vereinigten benzolischen Auszüge wurden tiefgelb gefärbte Nädelchen vom Schmp. 283° gewonnen.

3,130, 3,190 mg Subst.: 9,630, 9,830 mg CO_2, 1,140, 1,160 mg H_2O.

$C_{28}H_{16}O_3$ (400)	Ber. C 83,98	H 4,03
	Gef. „ 83,91, 84,04	„ 4,07, 4,07

Nicht in Wasser, wenig in Äther, mäßig in heißem Alkohol, leichter in der Hitze in Benzol und Aceton löslich. Entfärbt acetonische Permanganatlösung sofort in der Kälte. Er wird durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei längerem Erwärmen in einer Schale auf dem Wasserbad und Abdampfen des Alkohols gespalten, wobei neben Oxalsäure[1]) ein alkaliunlöslicher Körper und beim Ansäuern des Filtrats eine auch in Alkalicarbonaten lösliche Ausscheidung erhalten wurde. Die nähere Untersuchung beider Substanzen steht noch aus.

Der bei der Gewinnung des vorbeschriebenen Körpers vom Schmp. 283° in Benzol unlösliche, flockige Anteil verschmierte beim Stehen an der Luft sehr schnell.

Eine Probe, auf Ton abgepreßt, lieferte unter durch den Geruch deutlich wahrnehmbarer Pyridinabgabe Bis-diphenylen-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentan. Dies entsteht gleichfalls beim Kochen des Körpers mit Alkohol und wurde durch den

[1]) Die Bildung dieser sowie die gelbe Farbe der Substanz zeigen, daß dieselbe mit dem von Staudinger, Ber. 39, 3065 (1906) erhaltenen farblosen Körper von der gleichen Bruttoformel und dem Schmp. 269 bis 270° nicht identisch ist.

Schmelzpunkt (340°), auch den einer Mischprobe, und Eigenschaften gekennzeichnet.

Spaltung von Bis-diphenylen-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentan mit verdünnter Natronlauge

Bis-diphenylen-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentan wurde mit 10% wäßrig-alkoholischer Natronlauge bis zum fast völligen Verschwinden der roten Farbe auf 50—55° erwärmt. Die trübe alkalische Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der gelbe flockige Niederschlag wurde abgesaugt — das Filtrat gab nach Zusatz von viel Natriumacetat mit Chlorcalciumlösung einen weißen Niederschlag von oxalsaurem Kalk — und durch Krystallisation aus Eisessig in Diphenylenessigsäure (Schmp. 225°) und Fluorenoxalsäure (Schmp. 148°) zerlegt. Letztere wurde auch durch das Phenylhydrazon (aus Benzol umkrystallisierte Schmp. 200°) gekennzeichnet.

Der nach Verdunsten des ätherischen Auszugs der alkalischen Lösung verbleibende gelbweiße Rückstand, der bei 108° schmilzt, wurde durch den Schmelzpunkt einer Mischprobe als Fluoren sichergestellt.

Die gelbliche Farbe rührt wohl von kleinen Mengen beigemengten Fluorenons her.[1])

Einwirkung von Anilin auf Bis-diphenylen-2,5-trioxo-1,3,5-cyclopentan

Letzteres wurde mit der fünffachen Menge Anilin mehrere Stunden bis zur Entfärbung auf dem Wasserbad erhitzt, dann mit Äther versetzt. Die ungelöst gebliebenen Anteile wurden abgesaugt, mit Salzsäure und Wasser gewaschen, dann fraktioniert aus Alkohol umkrystallisiert. Das zunächst ausfallende Diphenylenessigsäureanilid wurde als solches durch eine Stickstoffbestimmung und den Schmelzpunkt einer Mischprobe[2]) sichergestellt.

7,164 mg Subst.: 0,302 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{20}H_{15}ON$ Ber. N 4,91 Gef. N 4,89

Die zweite Krystallisation stellte intensiv gelb gefärbte

[1]) Vgl. Ber. 46, 2771 (1913). [2]) Ber. 46, 2250 (1913).

Nädelchen dar, die nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 245° schmelzen, wobei die Farbe im Laufe des Erhitzens orangegelb wird. Die Analysen ergaben auf Anilo-fluorenoxalsäureanilid (IV) stimmende Werte.

0,1746 g Subst.: 0,5339 g CO_2, 0,0866 g H_2O. — 7,266 mg Subst.: 0,447 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{27}H_{20}ON_2$ (388)	Ber. C 83,48	H 5,20	N 7,21
	Gef. „ 83,40	„ 5,50	„ 7,15

Nicht in Wasser, wenig in Äther, mäßig in der Hitze in Alkohol und Benzol löslich. Eine Acetonlösung entfärbt Kaliumpermanganat in Aceton sofort in der Kälte.

Anil des Fluorenoxalsäureäthylesters (VI)

Aus Fluorenoxalsäure-äthylester und Anilin in äquimolekularen Mengen bei schwachem Erwärmen. Aus Alkohol gelbes Krystallpulver vom Schmp. 138°.

8,231 mg Subst.: 0,300 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{23}H_{19}O_2N$ (341) Ber. N 4,10 Gef. N 4,16

Nicht in Wasser, mäßig in Alkohol und Eisesig löslich; zeigt an der Luft deutlich Isonitrilgeruch und entfärbt acetonische Kaliumpermanganatlösung sofort in der Kälte. Erhitzen des Fluorenoxalesters mit überschüssigem Anilin auf 100° führt zur Spaltung unter Bildung von Oxanilid.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Bis-diphenylen-2,5-trioxo-1,3,4-cyclopentan

Letzteres wurde mit der fünffachen Menge Phenylhydrazin im Wasserstoffstrom etwa 15 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, dann noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und mit Äther versetzt. Der ungelöste Anteil wurde abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und fraktioniert aus Alkohol umkrystallisiert. Die zunächst ausfallenden feinen weißen Nädelchen schmelzen bei 236° und stellen, wie die Stickstoffbestimmung und der Schmelzpunkt einer Mischprobe erwies, Diphenylenessigsäurephenylhydrazid[1]) dar.

4,336 mg Subst.: 0,3588 ccm N (24°, 757 mm).

$C_{20}H_{16}O_2N_2$ (300) Ber. N 9,33 Gef. N 9,47

[1]) Ber. **39**, 3065 (1906).

Das aus den Mutterlaugen gewonnene leichter lösliche weiße Krystallpulver schmilzt, nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, bei 190°, wobei Rotfärbung und schwache Gasentwicklung eintritt.

Die Analysen ergaben auf das Phenylhydrazon des Fluorenoxalsäurephenylhydrazids (V) stimmende Werte.

0,1531 g Subst.: 0,4350 g CO_2, 0,0783 g H_2O. — 6,588 mg Subst.: 0,7742 ccm N (24°, 755 mm).

$C_{27}H_{22}ON$ (418)	Ber. C 77,48	H 5,30	N 13,40
	Gef. „ 77,51	„ 5,52	„ 13,42

Nicht in Wasser, wenig in Äther, leichter in Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung zeigt, mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak sofort Reduktion.

Es gelang auch beim Erwärmen des Phenylhydrazons des Fluorenoxalesters[1]) mit überschüssigem Phenylhydrazin auf 150° nicht, das Phenylhydrazon des Phenyloxalsäure-phenylhydrazids zu erhalten. Wurde die Temperatur höher gesteigert, so trat Verschmierung ein.

Dibrom-2,7-fluoren-carbonsäure-9

Dibrom-2,7-fluoren-carbonsäure-9 wurde durch Einwirkung von Kohlensäure auf eine, durch Umsetzung von Äthylmagnesiumbromid und 2,7-Dibromfluoren gewonnene Dibromfluorenmagnesiumbromidlösung in Xylol bei 110°, allerdings nur in schlechter Ausbeute von etwa 10%, erhalten. Die gelblich gefärbte Säure schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 240° unter Gasentwicklung.

0,1493, 0,1280 g Subst.: 0,1524, 0,1298 g AgBr.

$C_{14}H_8O_2Br$ (367)	Ber. Br 43,43	Gef. Br 42,93, 43,16

Sie liefert wie die nicht substituierte Fluoren-9-carbonsäure mit Oxalylchlorid in Tetrachlorkohlenstofflösung in Gegenwart von Pyridin einen intensiv rot gefärbten, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen Körper, der gleicherweise einen Trioxocyclopentanabkömmling darstellen dürfte (VII). Die Löslichkeit in Pentachloräthan ist noch geringer als die des Bis-diphenylen-trioxocyclopentans.

[1]) Ber. **33**, 771 (1900).

Bis-diphenylen-ketipinsäure-diäthylester (VIII)

Die Lösung von 23,8 g (100 MM) Diphenylen-essigsäure-äthylester in trockenem Benzol wurde unter Durchleiten von trockenem Wasserstoff und Rühren nach und nach mit 4 g (100 MM) Kalium in dünnen Scheibchen versetzt und noch etwa 4 Stunden bis zum Sieden erwärmt. Zu der so in feiner Aufschlämmung gewonnenen Kaliumverbindung des Diphenylenessigesters wurde unter Kühlung mit Kältegemisch eine benzolische Lösung von 6,3 g (50 MM) Oxalylchlorid getropft. Die Umsetzung wurde durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad vervollständigt. Der nach dem Abdestillieren des Benzols im Vakuum verbleibende Rückstand wurde mit Äther und wenig Alkohol auf ein Saugfilter gebracht, dann mit viel Wasser gewaschen. Die Verbindung stellt, aus heißem Benzol umkrystallisiert, ein gelbes Krystallpulver vom Schmp. 213° dar. Ausbeute etwa 80%.

0,3347 g Subst.: 0,6271 g CO_2, 0,1615 g H_2O.

$C_{34}H_{26}O_6$ (530)	Ber. C 76,95	H 4,94
	Gef. „ 76,80	„ 5,02

Bis-diphenylen-ketipinsäureester ist nicht in Wasser, schwer in Alkohol, mäßig in Benzol, Xylol und Eisessig löslich.

Eine acetonische Lösung von Kaliumpermanganat wird durch den Ester auch beim Erwärmen nicht entfärbt. Alkoholische Natronlauge spaltet den Ester bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur, schneller beim Erwärmen auf dem Wasserbad, in Oxalsäure und Diphenylenessigsäure, die aber als Diphenylenglykolsäure[1]) gefaßt wurde.

Nach mehrstündigem Durchleiten von trockenem Ammoniak durch eine Lösung von Bis-diphenylen-ketipinsäure-äthylester war diese vollständig entfärbt.

Die gebildete Ausscheidung erwies sich als Oxamid; der beim Eindunsten des Filtrats verbleibende Rückstand wurde als Diphenylenessigester gekennzeichnet.

Der Bis-diphenylen-ketipinsäure-äthylester ist andererseits gegen Säuren sehr beständig und erleidet, wenn angegriffen, Spaltung unter Bildung von Diphenylenessigsäure und Oxalsäure.

---

[1]) Ber. 46, 2772 (1913).

Bis-diphenylen-acetondicarbonsäure-äthylester (IX)

In eine Aufschlämmung von Kaliumdiphenylenessigester aus 20 g Diphenylenessigester bereitet, wie beim Bis-diphenylen-ketipinsäureester beschrieben) in Benzol wurde unter guter Kühlung mit Kältemischung Phosgen in mäßigem Strome eingeleitet; der Überschuß des letzteren wurde dann unter schwachem Erwärmen mittels eines kräftigen Wasserstoffstromes verjagt. Der nach Eindampfen des benzolischen Filtrats im Vakuum verbleibende ölige Rückstand wurde mit Äther aufgenommen; die ätherische Lösung hinterließ, mit Natronlauge und Wasser ausgeschüttelt und gut getrocknet, ein braun gefärbtes Öl, das in wenig heißem Alkohol gelöst wurde. Die beim Erkalten sich abscheidenden weißen Nädelchen schmelzen nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 129°.

0,3090, 0,3034 g Subst.: 0,8914, 0,8757 g CO_2, 0,1444, 0,1450 g H_2O.

$C_{33}H_{26}O_5$ (502)	Ber. C 78,85	H 5,21
	Gef. „ 78,67, 78,72	„ 5,24, 5,35

Bis-diphenylen-acetondicarbonsäure-äthylester ist nicht in Wasser, wenig in Äther, leicht in Alkohol, Aceton und Benzol löslich.

Diacetylfluoren (X)

10 g Diphenylenessigsäure wurden mit 4 g entwässertem Natriumacetat uud 50 ccm Essigsäureanhydrid etwa 5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die anfangs farblose Lösung wurde orangegelb und schied beim Erkalten feine Nädelchen ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, rein weiß sind und bei 97° schmelzen. Aus dem Eisessigfiltrat konnten nach dem Eindunsten im Vakuum durch Behandeln des Rückstandes mit Äther, Wasser und Sodalösung aus der ätherischen Schicht weitere Mengen gewonnen werden. Ausbeute etwa 90%.

0,2827, 0,3368 g Subst.: 0,8432, 1,0064 g CO_2, 0,1432, 0,1679 g H_2O.

$C_{17}H_{14}O_2$ (250)	Ber. C 81,57	H 5,60
	Gef. „ 81,35, 81,50	„ 5,66, 5,58

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich. Acetonische Permanganatlösung wird nicht entfärbt.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Chinolinderivate, XXXIII

6-Methyl-2-phenyl-4-amino-chinolin und 8-Methyl-2-phenyl-4-amino-chinolin

Von **Hanns John**

(Eingegangen am 20. August 1931)

Die in der Überschrift genannten zwei Basen, von denen die erste bereits von anderer Seite[1]) aus dem Säure-amid erhalten wurde, bilden Ausgangsstoffe. — Über die durch Ersatz der Wasserstoffe der Aminogruppen erlangten Produkte und die durch Oxydation der Methyle gewonnenen Säuren wird später berichtet werden.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von **Franz Schmit**)

6-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure,

$C_6H_5.CH_3.C_9H_4N.COOH$

Aus 140 g p-Toluidin, gelöst in 280 ccm absol. Alkohol, 140,3 g Benzaldehyd und 115 g Brenztraubensäure wurden unter den früher angegebenen Bedingungen[2]) 98 g Säure vom Schmp. 228° erhalten. — O. Doebner und M. Gieseke[3]) geben 228° an.

8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure

180 g o-Toluidin, in 360 ccm absolutem Alkohol, 180 g Benzaldehyd und 148,4 g Brenztraubensäure lieferten 142 g Substanz vom Schmp. 245°. — O. Doebner und M. Gieseke[4]) fanden 245°.

---

[1]) M. Dohrn, C. Zöllner und Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) D.R.P. 375715.

[2]) Vgl. H. John, dies. Journ. (2) **130**, 305, 314, 332 (1931).

[3]) Ann. Chem. **242**, 296 (1887). [4]) A. a. O.

6-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-chlorid,
$C_6H_5.CH_3.C_9H_4N.CO.Cl$

Durch Behandlung von 30 g Säure mit 150 ccm Thionylchlorid wie angegeben[1]) 30 g Substanz. Schmelzpunkt unter Zersetzung 199°.

0,2948 g Subst.: 11,9 ccm N (18°, 736 mm). — 0,213 g Subst.: 0,1963 g AgCl.

$C_{17}H_{13}ONCl_2$	Ber. N	4,42	Cl	22,11
	Gef. „	4,49	„	22,8

8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-chlorid

Darstellung und Ausbeute wie oben. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 245°.

0,2913 g Subst.: 13,4 ccm N (20°, 734 mm). — 0,242 g Subst.: 0,1212 g AgCl.

$C_{17}H_{12}ONCl$	Ber. N	4,98	Cl	12,4
	Gef. „	5,05	„	12,38

8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-amid,
$C_6H_5.CH_3.C_9H_4N.CO.NH_2$

2 g Säurechlorid werden mit 30 ccm eiskaltem Ammoniak verrieben, das Produkt chlorfrei gewaschen und aus 200 ccm Alkohol umkrystallisiert: Menge: 1,8 g. Schmp. 241°.

0,2413 g Subst.: 23,4 ccm N (17°, 736 mm).

$C_{17}H_{14}ON_2$	Ber. N	10,69	Gef. N	10,83

Das in weißen Nadeln krystallisierende Amid löst sich ziemlich schwer in den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen, Benzol und Toluol, fast nicht in Äther.

8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-diäthylamid,
$C_6H_5.CH_3.C_9H_4N.CON:(C_2H_5)_2$

Aus 4 g Säurechlorid, in 20 ccm Benzol, und 0,8 g Diäthylamid nach 3stündigem Erwärmen 3,7 g Substanz vom Schmp. 105° und 0,4 g rückgewonnene Säure. Aus 20 ccm Äther weiße, in organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 107°.

0,2280 g Subst.: 18,1 ccm N (17°, 739 mm).

$C_{21}H_{22}ON_2$	Ber. N	8,8	Gef. N	8,95

[1]) Vgl. H. John, dies. Journ. (2) **131**, 301 (1931).

6-Methyl-2-phenyl-4-chinoyl-β-amino-äthylalkohol,
$C_6H_5.CH_3.C_9H_4N.CO.NH.CH_2.CH_2.OH$

3 g Säurechlorid und 3 g β-Aminoalkohol werden 3 Stunden im Pseudo-Cumol-Bade erhitzt. Ergebnis: 3 g Substanz vom Schmp. 190°. Nach Umkrystallisation aus 30 ccm 75 prozent. Alkohol weiße Prismen vom Schmp. 191°.

0,2322 g Subst.: 19,6 ccm N (20°, 738 mm).

$C_{19}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 9,15 Gef. N 9,33

8-Methyl-2-phenyl-4-chinoyl-β-amino-äthylalkohol

Darstellung und Ansatz wie oben. Ausbeute: 3,2 g Substanz vom Schmp. 196°. Aus 50 ccm Methylalkohol weiße, seidenglänzende Nadeln. Schmp. 198°.

0,2634 g Subst.: 22,1 ccm N (19°, 734 mm).

$C_{19}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 9,15 Gef. N 9,26

6-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-methylester,
$C_6H_5.CH_3.C_9H_4N.COO.CH_3$

Durch 10stündiges Erwärmen von 5 g Säure mit 25 ccm absolutem Methylalkohol bei Gegenwart von 7 ccm konz. Schwefelsäure 5 g bei 84° schmelzende Substanz. Umkrystallisation aus 40 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 85°.

0,2730 g Subst.: 12,7 ccm N (20°, 737 mm).

$C_{18}H_{15}O_2N$ Ber. N 5,06 Gef. N 5,14

8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-methylester,

Ansatz, Darstellung und Ausbeute wie oben. Nach Umkrystallisation aus 25 ccm Äther, nachfolgend aus 50 ccm Methylalkohol farblose Prismen vom Schmp. 86°.

0,2574 g Subst.: 12,1 ccm N (19°, 733 mm).

$C_{18}H_{15}O_2N$ Ber. N 5,06 Gef. N 5,21

8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-äthylester,
$C_6H_5.CH_3.C_9H_4N.COO.C_2H_5$

Aus 84 g Säure und 420 ccm absolutem Alkohol bei Gegenwart von 117 ccm konz. Schwefelsäure nach 10stündigem Er-

wärmen auf dem Wasserbade 76 g Substanz vom Schmp. 67°. Durch Umkrystallisation erst aus 400 ccm Äther, dann zweimal aus je 700 ccm Alkohol farblose, plattenförmige Krystalle vom Schmp. 70°.

0,2980 g Subst.: 13,3 ccm N (19°, 736 mm).
$C_{19}H_{17}O_2N$ Ber. N 4,81 Gef. N 4,94

6-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-β-chloräthylester,
$C_6H_5.CH_3.C_9H_4N.COO.CH_2.CH_2.Cl$

2 g Säurechlorid und 2 g β-Chloräthylalkohol werden 8 Stunden im Toluolbade erhitzt. Ergebnis: 1,8 g Substanz vom Schmp. 79° und 0,3 g wiedererlangte Säure. Aus 30 ccm Äther, nachfolgend aus 40 ccm 75prozent. Alkohol weiße Nadeln vom Schmp. 81°.

0,243 g Subst.: 0,1183 g AgCl.
$C_{19}H_{16}O_2NCl$ Ber. Cl 11,9 Gef. Cl 12,05

8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-β-chloräthylester

Darstellung wie oben. Nach Umkrystallisation aus Äther und Methylalkohol weiße, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 84°.

0,263 g Subst.: 0,1143 g AgCl.
$C_{19}H_{16}O_2NCl$ Ber. Cl 10,72 Gef. Cl 10,8

6-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid,
$C_6H_5.CH_3.C_9H_4N.CO.NH.NH_2$

Nach 40stündigem Erwärmen von 48 g Äthylester mit 10,1 g 100prozent. Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade 48 g Substanz vom Schmp. 216°.

0,2280 g Subst.: 31,7 ccm N (20°, 736 mm).
$C_{17}H_{15}ON_3$ Ber. N 15,17 Gef. N 15,31

8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-hydrazid

54 g Äthylester und 10,6 g 100prozent. Hydrazinhydrat lieferten nach 40stündigem Erhitzen wie oben 52 g Substanz vom Schmp. 222°.

0,2262 g Subst.: 31,1 ccm N (18°, 735 mm).
$C_{17}H_{15}ON_3$ Ber. N 15,17 Gef. N 15,28

Benzyliden-(6-methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid,

$C_6H_5.CH_3.C_9H_4N.CO.NH.N:CH.C_6H_5$

Darstellung wie in früheren Mitteilungen beschrieben. Aus Methylalkohol kurze, starke, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 234°.

0,274 g Subst.: 28,8 ccm N (18°, 735 mm).

$C_{24}H_{19}ON_3$ Ber. N 11,5 Gef. N 11,68

Benzyliden-(8-methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid

Aus Xylol farblose, meist fiederförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 226°. — Mischschmelzpunkts-Bestimmung mit dem Ausgangsmaterial ergibt 201°.

0,2432 g Subst.: 25,6 ccm N (20°, 736 mm).

$C_{24}H_{19}ON_3$ Ber. N 11,50 Gef. N 11,59

Methyl-benzyliden-(6-methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid

Aus Alkohol Nadeln, die bei 227° schmelzen.

0,2144 g Subst.: 20,5 ccm N (19°, 737 mm).

$C_{25}H_{21}ON_3$ Ber. N 11,09 Gef. N 11,16

Methyl-benzyliden-(8-methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure)-hydrazid

Nach Umkrystallisation aus Alkohol prismatische Krystalle vom Schmp. 215°.

0,2164 g Subst.: 21,6 ccm N (17°, 735 mm).

$C_{25}H_{21}ON_3$ Ber. N 11,09 Gef. N 11,13

(6-Methyl-2-phenyl-4-chinoyl)-3-methyl-pyrazolon-5

1 g Säurehydrazid und 1,2 g Acetessigester ergeben nach Hinzufügen von einem Tropfen Alkohol und achtstündigem Erhitzen auf dem Drahtnetz 0,8 g Substanz vom Schmelzpunkt über 300°. Auskochen mit 20 ccm Alkohol, Lösen in 50 ccm n/10-Salzsäure und Fällen mit Soda liefern weiße Nadeln vom Schmelzpunkt über 300°.

0,2114 g Subst.: 23,5 ccm N (17°, 735 mm).

$C_{21}H_{17}O_2N_3$ Ber. N 12,24 Gef. N 12,30

(8-Methyl-2-phenyl-4-chinoyl)-3-methyl-pyrazolon-5

Darstellung und Reinigung wie vorstehend. Schmelzpunkt über 300°.

0,2418 mg Subst.: 26,9 ccm N (19°, 737 mm).

$C_{21}H_{17}O_2N_3$ Ber. N 12,24 Gef. N 12,29

Die Verbindung löst sich gleich der oben genannten fast nicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

6-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-azid,

$C_6H_5.CH_3.C_9H_4N.CO.N_3$

36 g Säurehydrazid, gelöst in 520 ccm n/1-Salzsäure, mit 520 ccm n/1-Natriumnitrit bei −10° behandelt, geben 35 g hellgelbe Substanz, die sich bei 210° zersetzt.

8-Methyl-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure-azid

Aus 48 g Säurehydrazid (Schmp. 222°) in 270 ccm 2n/1-Salzsäure durch 270 ccm 2n/1-Natriumnitrit bei −10° 47 g Substanz, die sich bei 90° zersetzt.

6-Methyl-2-phenyl-4-chinolyl-i-cyansäure-ester,

$C_6H_5.CH_3.C_9H_4N.N{:}CO$

Nach 8stündigem Erwärmen von 3 g Azid mit 20 ccm Benzol 2,8 g Substanz, welche nach Waschen mit heißem Wasser, heißem Chlorbenzol und Äther unter Zersetzung bei 214° schmilzt.

0,2312 g Subst.: 22,5 ccm N (18°, 737 mm).

$C_{17}H_{12}ON_2$ Ber. N 10,77 Gef. N 10,85

10stündiges Erhitzen von 0,6 g i-Cyansäureester mit 40 ccm 30prozent. alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade liefert 0,3 g bei 188° schmelzendes 6-Methyl-2-phenyl-4-amino-chinolin.

8-Methyl-2-phenyl-4-chinolyl-i-cyansäure-ester

Darstellung wie oben. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 261°.

0,2282 g Subst.: 22,5 ccm N (21°, 738 mm).

$C_{17}H_{12}ON_2$ Ber. N 10,77 Gef. N 10,84

10stündiges Erwärmen von 0,5 g Substanz mit 20 ccm 30prozent. alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade verseift den Ester nicht.

N,N'-Bis-(6-methyl-2-phenyl-4-chinolyl)-harnstoff,
$(C_6H_5.CH_3.C_9H_4N.NH)_2CO$

4 g Azid werden mit 200 ccm n/10-Salzsäure 5 Stdn. auf dem Drahtnetz erhitzt. Ergebnis: Nach Umkrystallisation aus 35 ccm Benzol 2,6 g Substanz vom Schmp. 189°.

0,2230 g Subst.: 23,1 ccm N (20°, 735 mm).

$C_{33}H_{26}ON_4$ Ber. N 11,34 Gef. N 11,44

Der Harnstoff löst sich bei Zimmertemperatur in den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen, in der Hitze in Toluol, fast nicht in Äther und Wasser.

In kalter konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit gelber Farbe. Auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure wird die Lösung braunrot, durch Natriumnitrit kirschrot.

N,N'-Bis-(8-methyl-2-phenyl-4-chinolyl)-harnstoff

3 g Azid ergeben nach 3stündigem Erhitzen mit 100 ccm 2n/1-Salzsäure und Waschen des Reaktionsproduktes mit Wasser, Alkohol und Äther 2,8 g Substanz vom Schmelzpunkt über 300°.

0,2914 g Subst.: 30,4 ccm N (20°, 734 mm).

$C_{33}H_{26}ON_4$ Ber. N 11,34 Gef. N 11,47

Der Harnstoff erscheint fast unlöslich in Wasser und den organischen Lösungsmitteln.

N,N'-Bis-(8-methyl-2-phenyl-4-chinoyl)-harnstoff,
$(C_6H_5.CH_3.C_9H_4N.CO.NH)_2CO$

3 g Säurechlorid und 0,35 g Harnstoff werden 10 Stdn. im Amylalkoholbade erhitzt. Ergebnis: 2,8 g Substanz vom Schmp. 210° und 0,3 g rückgewonnene Säure.

0,2114 g Subst.: 19,9 ccm N (20°, 733 mm).

$C_{35}H_{26}O_3N_4$ Ber. N 10,18 Gef. N 10,33

Die Verbindung löst sich in Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol, sehr schwer in den gebräuchlichen aliphatischen Alkoholen, fast nicht in Äther.

6-Methyl-2-phenyl-4-chinolyl-urethan,

$C_6H_5.CH_3.C_9H_4N.NH.COO.C_2H_5$

Erwärmen von 30 g Azid mit 300 ccm absolutem Alkohol ergibt nach Umkrystallisation der erst bei 176° schmelzenden Substanz aus 100 ccm Alkohol 21 g farbloser Prismen vom Schmp. 178°.

0,2417 g Subst.: 20,3 ccm N (20°, 734 mm).

$C_{19}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 9,15 Gef. N 9,21

Das Urethan löst sich mit Ausnahme von Äther leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

8-Methyl-2-phenyl-4-chinolyl-urethan

Darstellung wie oben. Aus Methylalkohol farblose, prismatische Nadeln vom Schmp. 134°.

0,2320 g Subst.: 19,6 ccm N (20°, 733 mm).

$C_{19}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 9,15 Gef. N 9,27

6-Methyl-2-phenyl-4-amino-chinolin,

$C_6H_5.CH_3.C_9H_6N.NH_2$

Kochen von 17,5 g Urethan mit 300 ccm konz. Salzsäure auf dem Drahtnetz liefert 14,8 g Substanz vom Schmelzpunkt 185°. Umkrystallisation aus 100 ccm 75prozent. Alkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 188°. M. Dohrn, C. Zöllner und Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) geben im DRP. 375715 188—189° an.

Chlorhydrat: lange Nadeln. Sulfat: haarförmige Krystalle. Nitrat: sehr leicht löslich. Pikrat: Prismen vom Schmp. 208°.

Die Lösung des Amins in kalter konz. Schwefelsäure ist schwach gelb und zeigt eine violette Fluorescenz. Durch verdünnte Salpetersäure wird die Lösung weinrot, durch Natriumnitrit braunrot.

8-Methyl-2-phenyl-4-amino-chinolin

Aus 14 g Urethan nach 15stündigem Erhitzen mit 200 ccm konz. Salzsäure 8,2 g Substanz vom Schmp. 118°. Umkrystallisation aus Äther erhöht diesen auf 123°. Aus 40 ccm 75proz. Alkohol farblose, plattenförmige Krystalle vom Schmp. 125°.

0,2964 g Subst.: 32,2 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{16}H_{14}N_2$ Ber. N 11,98 Gef. N 12,06

Die Löslichkeit des Amins stimmt mit der des oben beschriebenen überein.

Chlorhydrat: lange, prismatische Krystalle. Sulfat: feine Nadeln. Nitrat: farblose Prismen. Pikrat: monokline Krystalle vom Schmp. 221°.

Die Lösung der Base in kalter konz. Schwefelsäure ist schwach gelb gefärbt und zeigt eine blaue Fluorescenz. Zusatz von verdünnter Salpetersäure färbt die Lösung purpurrot, Natriumnitrit weinrot.

8-Methyl-2-phenyl-4-acetylamino-chinolin,

$C_6H_5.CH_3.C_9H_4N.NH.CO.CH_3$

Nach $^1/_2$ stündigem Erwärmen von 1 g Amin (Schmp. 125°) mit 10 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade und Umkrystallisation des Reaktionsproduktes aus 8 ccm Alkohol 1 g Substanz vom Schmp. 212°.

0,2462 g Subst.: 22,7 ccm N (18°, 737 mm).

$C_{18}H_{16}ON_2$ Ber. N 10,14 Gef. N 10,27

6-Methyl-2-phenyl-4-diacetylamino-chinolin,

$C_6H_5.CH_3.C_9H_4N.N:(CO.CH_3)_2$

1 g Amin mit 10 ccm Acetylchlorid gekocht, liefern 1,1 g Substanz vom Schmp. 246°. Aus 40 ccm absoluten Alkohol feine Nadeln, die bei 247° schmelzen.

0,2740 g Subst.: 22,1 ccm N (21°, 738 mm).

$C_{20}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 8,80 Gef. N 8,87

8-Methyl-2-phenyl-4-diacetylamino-chinolin

I. Darstellung wie oben. Nach Umkrystallisation aus Methylalkohol kleine, prismatische Nadeln vom Schmp. 293°.

0,2862 g Subst.: 22,8 ccm N (17°, 739 mm).

$C_{20}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 8,80 Gef. N 8,95

II. Durch Behandlung des mono-Acetylproduktes mit Essigsäureanhydrid.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau

Über einige p-Alkylsulfonyl-phenylhydrazine

Von **Ernst Koenigs** und **Alfred Wylezich**

(Eingegangen am 31. August 1931)

Der eine von uns hat in den letzten Jahren eine Reihe von Substanzen aufgebaut im Laufe einer gemeinsam mit Herrn E. Hesse und Frl. G. Meißner durchgeführten Untersuchung, welche die Auffindung eines gegen Tuberkulose wirkenden Chemotherapeuticums zum Ziele hat; über diese Versuche wird später berichtet werden.[1]) Es zeigte sich, daß für dieselben Phenylhydrazine benötigt wurden, welche in p-Stellung einen Substituenten zweiter Ordnung trugen, der keinen sauren Charakter haben durfte.

Neben vielen bereits bekannten Phenylhydrazinderivaten schienen auch diejenigen mit einer Alkylsulfonylgruppe von Interesse, und da dieselben bisher nicht bekannt waren, haben wir sie dargestellt. Für pharmakologische Versuche boten sie noch den Vorteil, daß man erwarten durfte, durch Änderung des Alkylrestes die Wirkung zu beeinflussen. Andererseits steht allerdings nicht fest, inwieweit man den Alkylsulfonylrest zu den Substituenten zweiter Ordnung rechnen darf. Bourgeois und Abraham[2]) haben z. B. beobachtet, daß bei dem Bromieren von Methyl-phenyl-sulfon das Brom in die p-Stellung eintritt. Wir entschlossen uns, die Synthese über eben diese p-Brom-phenyl-alkyl-sulfone zu versuchen und diese mit Hydrazin umzusetzen in der Hoffnung, daß die p-ständige Alkylsulfonylgruppe das Bromatom genügend reaktionsfähig machen, sich also wie ein Substituent zweiter Ordnung verhalten werde.

---

[1]) Vgl. E. Hesse u. G. Meißner, Archiv f. exper. Pathologie und Pharmakologie **159**, 676 (1931).

[2]) E. Bourgeois u. A. Abraham, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **30**, 424 (1911).

Tatsächlich gelang diese Umsetzung meist schon durch längeres Erhitzen des Bromderivates mit alkoholischer Hydrazinlösung auf dem Wasserbade. Unser Ausgangsmaterial, die p-Brom-phenyl-alkyl-sulfone, haben wir nicht nach dem oben erwähnten Verfahren, durch Bromieren der Sulfone, sondern aus dem p-Brom-thiophenol dargestellt, das durch Reduktion des p-Brom-benzol-sulfosäurechlorids bequem zu erhalten ist.[1]) Durch Alkylieren und Oxydieren der so gebildeten Thioäther mittels Wasserstoffsuperoxyds lassen sich die gesuchten Sulfone gewinnen. Die Ausbeuten sind nur teilweise gut, aber immer einigermaßen befriedigend. Auch die weitere Umsetzung der p-Brom-phenyl-sulfone mit Hydrazin verläuft nicht immer ganz glatt, doch war es in allen Fällen möglich, die gesuchten Hydrazine in leidlicher Ausbeute zu bekommen.

Wir haben nach dieser Methode das Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Isoamyl-, n-Hexyl-, Benzyl- und β-Phenyläthyl-derivat gewonnen. Ferner haben wir noch das p-[Phenyl-sulfonyl]-phenyl-hydrazin, $C_6H_5.SO_2.C_6H_4.NH.NH_2$, dargestellt. Das p-Brom-diphenyl-sulfon, das wir als Ausgangsmaterial benötigten, erhielten wir nach der Vorschrift von Böeseken[2]) aus p-Brom-benzol-sulfochlorid und Benzol mittels Aluminiumchlorids.

Versuche, den Rest des [Sulfonyl-phenyl]-hydrazins zweimal mit einem Alkylen zu kombinieren, schlugen fehl. Wir erhielten zwar bei Anwendung von Methylenjodid und homologen Dihalogeniden die Alkylen-di-[p-bromphenyl-sulfone], doch mißlang die Umsetzung mit Hydrazin.

Wir haben von unsern neuen Hydrazinen einige Hydrazone dargestellt, die keine bemerkenswerten Eigenschaften aufwiesen. Ein Versuch, mit Traubenzucker ein Osazon zu erhalten, lieferte kein gut charakterisiertes Produkt.

Beschreibung der Versuche

(p-Brom-phenyl)-methyl-sulfon, $BrC_6H_4.SO_2.CH_3$

12 g p-Brom-thiophenol, das wir durch Reduktion von p-Brom-phenyl-sulfonsäure-chlorid nach der Vorschrift von

[1]) F. Arndt, Ber. 58, 1617 (1925).
[2]) J. Böeseken, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 30, 138 (1911).

Arndt[1]) erhalten hatten, wurden in 42 ccm 2n-Natronlauge und 60 ccm Wasser gelöst und nach Filtrieren von wenig Schmutz unter Umschütteln mit 10,4 g Dimethylsulfat versetzt. Die Lösung erwärmte sich schwach und schied ein farbloses Öl ab; nach Zugabe von weiteren 12 ccm 2n-Natronlauge wurde sie scharf abgekühlt, wobei das Öl zu farblosen, verwachsenen Rosetten erstarrte. Diese wurden abfiltriert, mit Äther aufgenommen und dieser nach dem Waschen mit verdünntem Ammoniak und Wasser, sowie Trocknen über Natriumsulfat verdampft. Es hinterblieb ein allmählich erstarrendes Öl; die Ausbeute an dem so gewonnenen Rohprodukt, das zur Weiterverarbeitung genügend rein war, betrug 10,4 g. Eine Probe des (p-Brom-phenyl)-methyl-sulfids zeigte nach dem Umkrystallisieren in Übereinstimmung mit Bourgeois[2]) den Schmp. 37,5°, während Taboury[3]) 32° angibt.

5 g des Sulfids wurden heiß in 30 ccm Eisessig gelöst und zu dieser Lösung allmählich eine Mischung von 5 ccm Perhydrol und 5 ccm Eisessig zugetropft, wobei eine stürmische Reaktion erfolgte. Nach Beendigung derselben wurde nochmals die gleiche Menge Perhydrol und Eisessig zugegeben und 5 Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen wurde viel Wasser zugegeben, worauf das Sulfon sich krystallinisch abschied. Die Ausbeute betrug 4 g. Der Schmelzpunkt von 102—103° stimmte mit dem von Bourgeois[4]) und von T. van Hove[5]) angegebenen überein. Diese beiden Autoren haben das Sulfid mit Kaliumpermanganat zum Sulfon oxydiert. Die von uns angewandte Oxydation mit Perhydrol dürfte bedeutend bequemer sein.

p-Methyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin, $CH_3.SO_2.C_6H_4.NH.NH_2$

3 g (p-Brom-phenyl)-methyl-sulfon wurden mit 10 g Hydrazinhydrat und 10 ccm absolutem Alkohol 15 Stunden auf dem

[1]) F. Arndt, Ber. 58, 1617 (1925).

[2]) E. Bourgeois u. A. Abraham, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 30, 415 (1911).

[3]) F. Taboury, Bull. Soc. chim. France (3) 31, 1185 (1911).

[4]) E. Bourgeois u. A. Abraham, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 30, 425 (1911).

[5]) T. van Hove, Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 12, 929 (1927).

Wasserbad erhitzt. Dann wurde die Lösung auf dem Wasserbade möglichst eingedampft, Alkohol zugegeben, wiederum eingeengt und dies mehrere Male wiederholt, bis die Hauptmenge des Hydrazins verjagt war, und die Masse kaum noch rauchte. Nach dem Abkühlen erstarrte dieselbe; sie wurde zur Reinigung in heißem Chloroform gelöst, filtriert und noch warm mit Petroläther gefällt. Die Ausbeute betrug 1,7 g. Das p-Methyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin krystallisiert in zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmp. 135—136°; es ist löslich in Wasser, Alkohol, Essigester, Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther.

0,1937 g Subst.: 0,3210 g CO_2, 0,0970 g H_2O. — 0,0952 g Subst.: 12,5 ccm N (18°, 763 mm, 23prozent. Lauge).

$C_7H_{10}O_2N_2S$	Ber. C 45,11	H 5,41	N 15,05
	Gef. „ 45,20	„ 5,60	„ 15,18

Ein Versuch, Glucose mit der doppelten Gewichtsmenge des Hydrazins durch 1stündiges Erhitzen in verdünnter Essigsäure zu kombinieren, gab keinen Erfolg. Es konnte zwar durch Aussalzen mit Kochsalz ein gelblicher Niederschlag gefällt werden, doch war derselbe offenbar nicht einheitlich, sein Schmelzpunkt schwankte bei verschiedenen Fraktionen von 155—176°. Da der Stoff außerdem leicht löslich in Wasser war und deshalb zur Charakterisierung von Glucose ungeeignet schien, wurde er nicht näher untersucht.

Wir haben noch festgestellt, daß das Hydrazin unter ähnlichen Bedingungen mit Benzaldehyd glatt reagiert.

Zur Darstellung des p-Methyl-sulfonyl-phenyl-hydrazons des Benzaldehyds wurde 1 g des Hydrazins zunächst in 20 ccm Alkohol gelöst, dann mit einer Mischung von 15 ccm Eisessig und 130 ccm Wasser versetzt und schließlich eine Lösung von 0,7 g Benzaldehyd in 16 ccm Alkohol zugegeben. Bei dem Erhitzen auf dem Wasserbade schied sich nach etwa 15 Minuten das Hydrazon in guter Ausbeute ab. Aus ziemlich viel Alkohol umkrystallisiert, bildete es gelbliche Blättchen vom Schmp. 206—208°. Das Hydrazon ist mäßig löslich in Alkohol, leicht löslich in Aceton und Eisessig, unlöslich in Wasser und Äther.

0,1068 g Subst.: 10,1 ccm N (21°, 738 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_2S$	Ber. N 10,22	Gef. N 10,43

p-Brom-phenyl-äthyl-sulfon

10 g p-Brom-thiophenol wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und zunächst 9 g Äthyljodid, dann 2,5 g gepulvertes Natriumhydroxyd zugegeben. Die Lösung erwärmte sich bis zum Sieden und schied gleichzeitig Natriumjodid ab. Sie wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und das hierbei zurückbleibende Öl mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde getrocknet, eingedampft und so ein Öl erhalten, das keine Neigung zum Krystallisieren zeigte. Da sich dasselbe beim Destillieren im Vakuum unter Bildung brauner Dämpfe zersetzte, wurde das rohe p-Brom-phenyl-äthyl-sulfid ohne weitere Reinigung zum Sulfon oxydiert.

4,5 g des öligen Sulfids wurden in Eisessig gelöst und heiß zweimal mit 5 ccm Perhydrol, die mit dem gleichen Volumen Eisessig verdünnt waren, oxydiert. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum über Natriumhydroxyd und Kalk eingedunstet, da eine Probe auf Zusatz von Wasser eine ölige Fällung ergeben hatte. Es hinterblieb ein Öl; nachdem eine kleine Portion durch scharfes Abkühlen und Kratzen mit dem Glasstabe zur Krystallisation gebracht worden war, erstarrte auf Animpfen die Hauptmenge in kurzer Zeit. Sie wurde kalt mit Wasser digeriert und abgesaugt. Die Ausbeute betrug 2,8 g. Das p-Brom-phenyl-äthyl-sulfon krystallisiert aus heißem Petroläther in Prismen, die bei 56—57° nach vorherigem Sintern schmelzen. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, etwas schwerer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

0,1890 g Subst.: 0,2660 g CO_2, 0,0646 g H_2O.

$C_8H_9O_2BrS$	Ber. C 38,54	H 3,64
	Gef. „ 38,38	„ 3,83

p-Äthyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin

3 g p-Brom-phenyl-äthyl-sulfon, 4 g Hydrazinhydrat und 5 ccm absoluter Alkohol wurden 18 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Dann wurde das Gemisch eingedampft, wiederholt mit Alkohol versetzt und dieser wiederum verjagt, bis es beim Abkühlen erstarrte. Nun wurde Wasser zugegeben, abgesaugt, in Chloroform gelöst und noch heiß mit

Petroläther gefällt. Ausbeute 1,8 g. Das p-Äthyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin krystallisiert in sechsseitigen Täfelchen vom Schmp. 112—113°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol, Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Petroläther.

0,1470 g Subst.: 0,2592 g CO_2, 0,0848 g H_2O. — 0,1625 g Subst.: 0,1884 g $BaSO_4$. — 0,1086 g Subst.: 13,9 ccm N (21°, 743 mm).

$C_8H_{12}O_2N_2S$	Ber.	C 47,95	H 6,04	S 16,02	N 14,00
	Gef.	„ 48,09	„ 6,45	„ 15,92	„ 14,18

p-Brom-phenyl-n-propyl-sulfon

5 g p-Brom-thiophenol wurden, wie beim Äthylderivat beschrieben, mit 3,2 g n-Propyl-bromid und 1,3 g Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung umgesetzt. Die Ausbeute an öligem Rohprodukt betrug 3,7 g.

Wir haben auch den technischen n-Propyl-p-toluol-sulfonsäure-ester zur Einführung der Propylgruppe verwandt und befriedigende Resultate erhalten. Der rohe Ester wurde durch Waschen mit wäßriger Soda und nachheriges Trocknen mit Natriumsulfat gereinigt.

3 g Brom-thiophenol wurden mit 3,6 g des so gereinigten Esters und mit 0,7 g Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei sich toluolsulfonsaures Natrium abschied. Ohne zu filtrieren, wurde eingedampft, mit Wasser aufgenommen, ausgeäthert und so 2,3 g rohes p-Brom-phenyl-n-propyl-sulfid isoliert.

2,3 g dieses Rohproduktes wurden in Eisessiglösung zweimal mit einem Gemisch von 3 ccm Perhydrol und 3 ccm Eisessig in der beim Äthylderivat angegebenen Weise oxydiert. Ausbeute 2,4 g.

Das p-Brom-phenyl-äthyl-sulfon krystallisiert aus Petroläther in sechsseitigen Täfelchen, die nach vorherigem Sintern bei 52—53° schmelzen. Es ist in den meisten üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, weniger in Petroläther, unlöslich in kaltem Wasser.

0,2084 g Subst.: 0,3158 g CO_2, 0,0810 g H_2O.

$C_9H_{11}O_2BrS$	Ber.	C 41,05	H 4,22
	Gef.	„ 41,33	„ 4,35

p-n-Propyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin

3 g p-Brom-phenyl-n-propyl-sulfon wurden mit 12 g Hydrazinhydrat und 10 ccm Alkohol 12 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt und in der gewohnten Weise aufgearbeitet. Das Rohprodukt krystallisierte mitunter nicht spontan; in diesem Falle wurde eine Probe mit Äther verrieben und mit den so gewonnenen Krystallen angeimpft. Dann wurde mit Wasser gewaschen, scharf abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1,6 g.

Das n-Propyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin krystallisiert in büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 104—105°. Es ist löslich in Aceton, Chloroform, heißem Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Äther und Ligroin.

0,1452 g Subst.: 0,2684 g CO_2, 0,0852 g H_2O, 0,1566 g $BaSO_4$. — 0,0997 g Subst.: 11,9 ccm N (21°, 748 mm).

$C_9H_{14}O_2N_2S$	Ber. C 50,42	H 6,59	N 13,08	S 14,97
	Gef. „ 50,41	„ 6,57	„ 13,25	„ 14,82

p-Brom-phenyl-isopropyl-sulfon

Nach der bei dem p-Brom-phenyl-äthyl-sulfon angegebenen Vorschrift wurde zunächst aus 10 g p-Brom-thio-phenol, 9 g Isopropyl-jodid und 2,5 g Natriumhydroxyd das p-Brom-phenyl-isopropyl-sulfid in einer Ausbeute von 10 g gewonnen und dieses durch Oxydation mit Perhydrol in Eisessig in 8,4 g Sulfon übergeführt.

Aus wenig Alkohol oder ziemlich viel Petroläther umkrystallisiert, bildet das p-Brom-phenyl-isopropyl-sulfon rhomboederartige Krystalle, die nach vorherigem Sintern bei 66° bis 67° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, weniger in Petroläther, unlöslich in Wasser.

0,1572 g Subst.: 0,2374 g CO_2, 0,0612 g H_2O.

$C_9H_{11}O_2BrS$	Ber. C 41,05	H 4,21
	Gef. „ 41,19	„ 4,35

p-Isopropyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin

4 g p-Brom-phenyl-isopropyl-sulfon wurden im Einschmelzrohr mit 15 g Hydrazinhydrat und 15 ccm Alkohol 10 Stunden auf 120° erhitzt und dann, wie beim Äthylderivat beschrieben,

aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

Das p-Isopropyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin krystallisiert in länglichen Blättchen, die nach vorherigem Sintern bei 110 bis 111° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Benzol und Chloroform, mäßig löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther und Petroläther. Ausbeute 1,1 g.

0,1536 g Subst.: 0,2840 g CO_2, 0,0904 g H_2O. — 0,1382 g Subst.: 16,6 ccm N (22°, 746 mm).

$C_9H_{14}O_2N_2S$	Ber. C 50,42	H 6,59	N 13,08
	Gef. „ 50,43	„ 6,59	„ 13,29

p-Brom-phenyl-n-butyl-sulfon

5 g p-Brom-thio-phenol wurden mit 6 g p-Toluol-sulfonsäure-n-butyl-ester unter Zugabe von 1,3 g Natriumhydroxyd in der bei dem Propylderivat angegebenen Weise kombiniert. Es wurden so 4,7 g rohes p-Brom-phenyl-n-butyl-sulfid als gelbes Öl gewonnen. Dies wurde in Eisessig mit zweimal 5 ccm Perhydrol zum Sulfon oxydiert, das in einer Ausbeute von 4,6 g erhalten wurde. Aus Petroläther umkrystallisiert, schied es sich in Nadeln ab, die nach vorherigem Sintern bei 61° schmolzen. Es ist leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, nur mäßig löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser.

0,1980 g Subst.: 0,3146 g CO_2, 0,0860 g H_2O.

$C_{10}H_{13}O_2BrS$	Ber. C 43,31	H 4,73
	Gef. „ 43,33	„ 4,86

p-n-Butyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin

7,4 g rohes p-Brom-phenyl-n-butyl-sulfon wurden durch 11stündiges Erhitzen mit 30 g Hydrazinhydrat und 15 ccm Alkohol im Einschmelzrohr auf 120° umgesetzt und das p-n-Butyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin, das in einer Ausbeute von 4,3 g entstanden war, zur Reinigung in Chloroform gelöst und mit Petroläther gefällt. Es krystallisierte in langen Nadeln vom Schmp. 139—140° nach vorherigem Sintern. Es ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Eisessig, ziemlich löslich in heißem Wasser, Alkohol, Benzol und unlöslich in Äther und Petroläther.

0,1230 g Subst.: 0,2374 g CO_2, 0,0786 g H_2O, 0,1234 g $BaSO_4$. – 0,1020 g Subst.: 11,4 ccm N (22°, 752 mm).

$C_{10}H_{16}O_2N_2S$	Ber. C 52,58	H 7,07	S 14,05	N 12,28
	Gef. „ 52,64	„ 7,15	„ 13,78	„ 12,47

p-Brom-phenyl-isobutyl-sulfon

Aus 5 g p-Brom-thiophenol, 3,6 g Isobutyl-bromid und 1,3 g Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung wurden 4,4 g rohes, öliges p-Brom-phenyl-isobutyl-sulfid erhalten. Diese wurden durch zweimaliges Behandeln mit 5 ccm Perhydrol in Eisessig zu dem Sulfon oxydiert. Ausbeute 4,2 g. Aus Petroläther krystallisiert es in 6eckigen Blättchen, die nach vorherigem Sintern bei 49° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, ziemlich schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser.

0,1866 g Subst.: 0,2982 g CO_2, 0,0826 g H_2O.

$C_{10}H_{13}O_2BrS$	Ber. C 43,31	H 4,73
	Gef. „ 43,58	„ 4,95

p-Iso-butyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin

5,8 g rohes p-Bromphenyl-isobutyl-sulfon wurden durch 10stündiges Erhitzen auf 120° mit 15 g Hydrazin-hydrat und 10 ccm Alkohol in das p-Isobutyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin verwandelt, das durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Petroläther gereinigt wurde. Ausbeute 3,5 g. Es krystallisiert in langen Nadeln vom Schmp. 127—128°; es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform und heißem Wasser, unlöslich in Äther und Petroläther.

0,1598 g Subst.: 0,3100 g CO_2, 0,1020 g H_2O, 0,1592 g $BaSO_4$. – 0,0985 g Subst.: 10,7 ccm N (21°, 756 mm).

$C_{10}H_{16}O_2N_2S$	Ber. C 52,58	H 7,07	S 14,05	N 12,28
	Gef. „ 52,91	„ 7,14	„ 13,66	„ 12,26

p-Isoamyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin

Aus 12 g p-Brom-thiophenol wurden durch Umsetzen mit 10,3 g Isoamyl-bromid und 3 g Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung 12 g öliges p-Brom-phenyl-isoamyl-sulfid gewonnen. Dies wurde mit 2mal 12 ccm Perhydrol in Eisessig zum Sulfon oxydiert. Ausbeute an Rohprodukt 11,4 g. Es ist

eine wachsweiche gelbliche Masse, die wir nicht durch Umkrystallisieren reinigen konnten. Wir haben deshalb das Rohprodukt weiterverarbeitet. 4,6 g wurden durch 10stündiges Erhitzen mit 12 g Hydrazinhydrat und 8 ccm Alkohol auf 120° im Einschmelzrohr in das p-Isoamyl-sulfonyl-phenylhydrazin übergeführt. Ausbeute 2,8 g. Das Rohprodukt wurde in Chloroform gelöst und noch warm mit Petroläther gefällt. So krystallisiert es in länglichen Blättchen, die nach vorherigem Sintern bei 143° schmelzen. In Alkohol, Eisessig, Aceton und Chloroform löst es sich leicht, ziemlich schwer in heißem Wasser; es ist unlöslich in Äther und Petroläther.

0,1416 g Subst.: 0,2838 g CO_2, 0,0986 g H_2O. — 0,1066 g Subst.: 10,9 ccm N (23°, 757 mm).

$C_{11}H_{18}O_2N_2S$	Ber. C 54,50	H 7,49	N 11,57
	Gef. „ 54,66	„ 7,79	„ 11,43

p-Brom-phenyl-n-hexyl-sulfon

Aus 5 g p-Brom-thiophenol wurden durch Kombination mit 4,4 g n-Hexyl-bromid unter Zufügen von 1,2 g Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung 5,7 g rohes, öliges p-Brom-phenyl-n-hexyl-sulfid gewonnen. Dasselbe wurde mit zweimal 6 ccm Perhydrol oxydiert und lieferte 5,8 g Sulfon. Aus Ligroin krystallisiert das p-Brom-phenyl-n-hexyl-sulfon in Blättchen, die nach vorherigem Sintern bei 49° schmelzen. Dasselbe ist in fast allen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln leicht löslich, weniger leicht in Petroläther, unlöslich in Wasser.

0,2064 g Subst.: 0,3572 g CO_2, 0,1004 g H_2O.

$C_{12}H_{17}O_2BrS$	Ber. C 47,20	H 5,62
	Gef. „ 47,20	„ 5,44

p-n-Hexyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin

3 g p-Brom-phenyl-n-hexyl-sulfon wurden mit 10 g Hydrazinhydrat und 12 ccm Alkohol 28 Stunden im siedenden Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisierte das neue Hydrazin teilweise aus; der Rest wurde aus den Mutterlaugen durch Zugaben von Wasser gewonnen. Das Rohprodukt wurde durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Petroläther gereinigt. Ausbeute 1,6 g.

Das p-n-Hexyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin krystallisiert in länglichen Blättchen vom Schmp. 125—126°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton und Benzol, recht schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Ligroin.

0,1378 g Subst.: 0,2854 g CO_2, 0,0938 g H_2O. 0,1258 g $BaSO_4$. — 0,1168 g Subst.: 11,7 ccm N (24°, 750 mm).

$C_{12}H_{20}O_2N_2S$	Ber. C 56,21	H 7,87	N 10,94	S 12,52
	Gef. „ 56,49	„ 7,62	„ 11,04	„ 12,54

p-Phenyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin

2,8 g p-Brom-di-phenyl-sulfon, das nach der Vorschrift von Böeseken[1]) aus p-Brom-benzol-sulfochlorid und Benzol mittels Aluminiumchlorid erhalten worden war, wurde mit 12 g Hydrazinhydrat und 20 ccm Alkohol im Einschmelzrohr 10 Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich das Umsetzungsprodukt in glänzenden Schuppen abgeschieden. Es wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 1,8 g.

Das p-Phenyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin wurde aus o-Dichlorbenzol umkrystallisiert und so in Form 6eckiger Täfelchen gewonnen, die nach vorherigem Sintern bei 202—203° schmolzen. Es ist leicht löslich in Eisessig und Aceton, schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol; in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln, sowie in Wasser ist es unlöslich.

0,1398 g Subst.: 0,2972 g CO_2, 0,0648 g H_2O. — 0,1046 g Subst.: 10,9 ccm N (21°, 739 mm).

$C_{12}H_{12}O_2N_2S$	Ber. C 58,02	H 4,88	N 11,29
	Gef. „ 57,98	„ 5,19	„ 11,49

p-Brom-phenyl-benzyl-sulfon

Das p-Brom-phenyl-benzyl-sulfid ist bereits von Taboury[2]) aus p-Brom-phenyl-thio-magnesium-bromid und Benzylchlorid dargestellt worden. Unser Weg scheint bequemer zu sein.

Die alkoholische Lösung von 5 g p-Brom-thio-phenol und 3,5 g Benzyl-chlorid wurden mit 1,3 g Natriumhydroxyd versetzt, wobei sich das Gemisch stark erwärmte. Nach dem Einengen und Versetzen mit Wasser schied sich der Thioäther krystallinisch ab. Ausbeute 7,3 g. Er stimmte in seinen Eigenschaften mit den von Taboury angegebenen überein.

---

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 25. [2]) Vgl. Anm. 3, S. 26.

7,3 g des Sulfids wurden mit 2 mal 8 ccm Perhydrol in Eisessiglösung zum Sulfon oxydiert. Aus Zusatz von Wasser schied die abgekühlte Eisessiglösung dasselbe krystallinisch ab. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 8 g.

Aus absolutem Alkohol krystallisierte das p-Brom-phenyl-benzyl-sulfon in viereckigen Blättchen vom Schmp. 159°. Es ist leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, mäßig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser.

0,0998 g Subst.: 0,1844 g CO_2, 0,0344 g H_2O.

$C_{13}H_{11}O_2BrS$	Ber. C 50,14	H 3,56
	Gef. „ 50,39	„ 3,86

p-Benzyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin

6 g p-Brom-phenyl-benzyl-sulfon wurden mit 25 g Hydrazinhydrat und 10 ccm Alkohol im Einschmelzrohr 10 Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte die Lösung; sie wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Aus dem Filtrat fiel auf Zugeben von Wasser noch ein weiterer Teil aus. Aus ziemlich viel Alkohol krystallisiert das p-Benzyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin in büschelförmig angeordneten Nadeln. Ausbeute 2,3 g. Es löst sich leicht in Aceton, mäßig in Alkohol und Essigester, schwer in Benzol und Chloroform; unlöslich ist es in Äther, Ligroin und kaltem Wasser.

0,1452 g Subst.: 0,3174 g CO_2, 0,0746 g H_2O — 0,1122 g Subst.: 11,2 ccm N (23°, 744 mm).

$C_{13}H_{14}O_2N_2S$	Ber. C 59,50	H 5,38	N 10,69
	Gef. „ 59,62	„ 5,75	„ 10,97

p-Brom-phenyl-phenyläthyl-sulfon

11 g p-Brom-thiophenol lieferten mit 10,6 g β-Phenyläthyl-bromid und 3 g Natriumhydroxyd 13 g rohes, öliges p-Brom-phenyl-phenyläthyl-sulfid. Diese gaben bei der Oxydation mit 2 mal 13 ccm Perhydrol in Eisessig 15 g rohes Sulfon. Aus Ligroin krystallisierte dasselbe in kleinen, zu Büscheln verwachsenen Nadeln vom Schmp. 86—87°.

Das p-Brom-phenyl-phenyläthyl-sulfon besitzt einen charakteristischen Geruch; es ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform und Benzol, mäßig löslich in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser.

0,1904 g Subst.: 0,3620 g CO_2, 0,0698 g H_2O. — 0,2824 g Subst.: 0,1952 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{13}O_2BrS$	Ber. C 51,68	H 4,03	S 9,86
	Gef. „ 51,85	„ 4,10	„ 9,50

p-Phenyl-äthyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin

3 g p-Brom-phenyl-phenyläthyl-sulfon wurden mit 10 g Hydrazin in 10 ccm Alkohol durch 17 stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade umgesetzt. Die Ausbeute betrug 1,4 g.

Das p-Phenyl-äthyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin krystallisiert aus absolutem Alkohol in schönen Nadeln vom Schmp. 144—145°. Es ist leicht löslich in Aceton, mäßig löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, unlöslich in kaltem Wasser, Äther und Ligroin.

0,1824 g Subst.: 0,2944 g CO_2, 0,0690 g H_2O, 0,1128 g $BaSO_4$. — 0,1160 g Subst.: 10,9 ccm N (22°, 740 mm).

$C_{14}H_{16}O_2N_2S$	Ber. C 60,83	H 5,84	N 10,14	S 11,61
	Gef. „ 60,64	„ 5,83	„ 10,35	„ 11,71

Methylen-di-[p-brom-phenyl-sulfid], $Br.C_6H_4.S.CH_2.S.C_6H_4.Br$

Zu einer alkoholischen Lösung von 3 g p-Brom-thiophenol wurden 2,1 g Methylenjodid und 0,7 g Natriumhydroxyd gegeben. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade fiel ein weißer Körper aus, dessen Abscheidung durch Zusetzen von Wasser vervollständigt werden konnte. Ausbeute 3,3 g.

Aus viel Alkohol krystallisiert das Methylen-di-(p-brom-phenyl-sulfid) in farblosen rechteckigen Blättchen vom Schmelzpunkt 77°. Es ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in den übrigen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln.

0,1926 g Subst.: 0,2844 g CO_2, 0,0460 g H_2O.

$C_{13}H_{10}Br_2S_2$	Ber. C 39,99	H 2,58
	Gef. „ 40,27	„ 2,67

Methylen-di-(p-brom-phenyl-sulfon)

3,3 g des Disulfids wurden in Eisessig mit 2 mal 8 ccm Perhydrol zum Sulfon oxydiert. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig wurden farblose Nadeln vom Schmp. 209—210° gewonnen. Ausbeute 2,4 g. Das Disulfon ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser.

0,1954 g Subst.: 0,2474 g CO_2, 0,0392 g H_2O.

$C_{13}H_{10}O_4Br_2S_2$	Ber. C 34,36	H 2,22
	Gef. „ 34,53	„ 2,24

Als das Methylen-di-(p-brom-phenyl-sulfon mit 5 Teilen Hydrazinhydrat und 7 Teilen Alkohol 15 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde, blieb der größte Teil unangegriffen. Als wir dieselbe Mischung im Einschmelzrohr 10 Stunden auf 115—120° erhitzten, konnten wir aus dem Reaktionsgemenge in recht mäßiger Ausbeute p-Methyl-sulfonyl-phenyl-hydrazin[1]) isolieren. Das Disulfon war also durch Hydrazin gespalten worden.

Äthylen-di-(p-brom-phenyl-sulfid)

10 g p-Brom-thiophenol ergaben auf Zugabe von 4,6 g Äthylenbromid und 2,3 g Natriumhydroxyd nach einer stürmischen Reaktion 10 g des Disulfids, das sich aus der alkoholischen Lösung abschied und durch Waschen mit Wasser gereinigt wurde.

Aus viel Alkohol krystallisiert es in farblosen, fettig glänzenden, 6seitigen Blättchen vom Schmp. 177°. Es löst sich leicht in Aceton, Benzol, Eisessig, Chloroform und Ligroin, schwerer in Alkohol und Äther; in Wasser ist es unlöslich.

0,1548 g Subst.: 0,2364 g CO_2, 0,0442 g H_2O.

$C_{14}H_{12}Br_2S_2$	Ber. C 41,57	H 2,99
	Gef. „ 41,65	„ 3,20

Äthylen-di-(p-brom-phenyl-sulfon)

6 g Disulfid wurden in ziemlich viel Eisessig gelöst und mit 2mal 12 ccm Perhydrol oxydiert. Falls sich gelegentlich auf Zugeben des Letzteren ein Teil des Ausgangsmaterials ölig abschied, so konnte es durch Zufügen von mehr Eisessig leicht in Lösung gebracht werden. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Eisessig so lange abdestilliert, bis plötzlich die ganze Masse erstarrte. Nach dem Erkalten wurde noch reichlich Wasser zugesetzt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 7 g. Das Disulfon löst sich leicht in Chloroform, Aceton und o-Dichlorbenzol, schwer in Eisessig und Essigester; unlöslich ist es in Alkohol, Äther und Wasser.

[1]) Vgl. S. 26.

Aus Eisessig krystallisiert es in feinen Nädelchen, die bei 271 bis 272° schmelzen.

0,1876 g Subst.: 0,2474 g CO_2, 0,0444 g H_2O.

$C_{14}H_{12}O_4Br_2S_2$	Ber. C 35,89	H 2,58
	Gef. „ 35,97	„ 2,65

Verschiedene Versuche, das Disulfon mit Hydrazinhydrat umzusetzen, hatten keinen Erfolg.

Pentamethylen-di-(p-brom-phenyl-sulfid), $BrC_6H_4.S.(CH_2)_5.S.C_6H_4Br$

6 g p-Brom-thiophenol reagierten mit 2,2 g 1,5-Dichlorpentan auf Zugabe von 1,4 g Natriumhydroxyd nur träge; nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler wurde der Alkohol größtenteils verjagt und durch Zufügen von Wasser 3,9 g Disulfid gefällt, das nach dem Waschen mit Wasser ziemlich rein war.

Aus Ligroin krystallisiert dasselbe in länglichen Täfelchen vom Schmp. 70—71°. Es ist leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform, Benzol und Ligroin, schwerer in Eisessig, noch schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,2070 g Subst.: 0,3484 g CO_2, 0,0734 g H_2O.

$C_{17}H_{16}Br_2S_2$	Ber. C 45,73	H 4,07
	Gef. „ 45,90	„ 3,97

Pentamethylen-di-(p-brom-phenyl-sulfon)

4,2 g des Disulfids wurden in viel Eisessig mit 2mal 10 ccm Perhydrol oxydiert. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingedunstet, der Rückstand mit Wasser digeriert und abgesaugt. Ausbeute 4 g. Das rohe Disulfid wurde aus 80 Tln. Alkohol umkrystallisiert und so in Form von farblosen Nädelchen erhalten, die bei 151° schmelzen. Es ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, mäßig löslich in Äther und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,2190 g Subst.: 0,3234 g CO_2, 0,0710 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O_4Br_2S_2$	Ber. C 39,99	H 3,56
	Gef. „ 40,28	„ 3,63

Auch aus dem Pentamethylen-derivat konnten wir durch Umsetzen mit Hydrazinhydrat keine krystallisierten Produkte erhalten.

Mitteilung aus der Anorgan. Abteilung des Chemischen Institutes der Universität Bonn

Über die Polymerisation des Indols

III. Mitteilung:

Der Polymerisations-Mechanismus in salzsaurer Lösung

Von **O. Schmitz-Dumont** und **H. H. Saenger**

Mit 3 Figuren

(Eingegangen am 29. August 1931)

Die zweite Mitteilung[1]) über die Polymerisation des Indols behandelte die Einwirkung von wäßrigen Halogenwasserstoffsäuren auf Indol. Je nach den Versuchsbedingungen entstehen hierbei Diindol, Triindol oder ein Gemisch beider Polymeren in Form der Hydrohalogenide. Die vorliegende Arbeit befaßt sich im wesentlichen mit den Beziehungen zwischen Indol, Diindol und Triindol. Zunächst soll die Reaktion, welche zu Diindol führt, besprochen werden.

I. Beziehungen zwischen Indol und Diindol

Die Polymerisation des Indols zu Diindol ist ein reversibler Prozeß. Durch einfaches Erhitzen läßt sich Diindol quantitativ in Indol zurückverwandeln.[2]) In salzsaurer Lösung erfolgt die Depolymerisation bereits bei gewöhnlicher Temperatur, verläuft allerdings nicht vollständig, so daß die Lösung neben Indol stets Diindol enthält. Auf colorimetrischem Wege konnte nachgewiesen werden, daß Diindol in salzsaurer Lösung etwa zu 50% gespalten ist (vgl. Tab. II, S. 49). Da andererseits Indol in salzsaurer Lösung teilweise in Diindol verwandelt wird, lag der Gedanke nahe, daß in einer solchen Lösung zwischen Indol und Diindol ein Gleichgewicht besteht:

$$\text{I} \quad 2C_8H_7N \rightleftharpoons (C_8H_7N)_2$$

[1]) Dies. Journ. [2] **131**, 146 (1931). [2]) Ber. **63**, 323 (1930).

Ist dies der Fall, so muß durch Eliminierung des Diindols das Indol quantitativ in Diindol übergeführt werden, während ein Abfangen des Indols eine vollkommene Depolymerisation nach sich ziehen sollte.

Wie aus den Versuchen der II. Mitteilung hervorgeht, scheidet sich aus einer Lösung von Indol in Salzsäure von passender Konzentration Diindol als Hydrochlorid infolge seiner Schwerlöslichkeit ab. Hierdurch wird das Gleichgewicht gestört und alles Indol in Diindol umgewandelt.

Der umgekehrte Vorgang, die Eliminierung des Indols, gelang mittels einer chemischen Reaktion nicht, da alle in Betracht gezogenen Reagenzien sowohl mit Diindol wie mit Triindol reagieren. Das Ziel wurde dagegen durch Ausschütteln mit Äther erreicht. Beim Ausschütteln von Diindol-Hydrochlorid unter 0,25 n-HCl mit Äther ging ersteres innerhalb von 3 Tagen vollkommen in Lösung und war fast quantitativ in dem Äther in Form von Indol enthalten. Es war also eine vollkommene Depolymerisation eingetreten.

Somit ist erwiesen, daß in salzsaurer Lösung ein Gleichgewicht zwischen Diindol und Indol besteht.

Die Spaltung des Diindols in wäßriger Lösung erfolgt nur in Gegenwart von Säure, die auch für den umgekehrten Prozeß (Bildung des Diindols aus Indol) notwendig ist. Da eine Salzbildung zwischen Chlorwasserstoff und Diindol nachgewiesen und mit Indol[1]) sehr wahrscheinlich ist, kann die katalytische Wirkung der Säure auf eine primäre Salzbildung zurückgeführt werden. Es ist anzunehmen, daß durch die Anlagerung von H-Ionen die Aktivierungsenergie erniedrigt wird, so daß die reversible Umwandlung von Indol in Diindol erfolgen kann. Demnach wird in der salzsauren Lösung des Diindols nicht zwischen Diindol und Indol selbst, sondern zwischen den Hydrochloriden ein Gleichgewicht bestehen:

$$\text{II} \quad 2\,C_8H_7N.HCl \rightleftharpoons (C_8H_7N)_2.HCl + HCl.$$

Dem Schema II entsprechend sollte durch Erhöhung der Säurekonzentration das Gleichgewicht zugunsten des Indol-Hydrochlorids verschoben werden. Wir fanden dagegen eine weitgehende Unabhängigkeit der Gleichgewichtslage von der Säure-

[1]) Gazz. chim. Ital. 43, I, 385, 393 (1913).

Konzentration (vgl. Tab. II, S. 49). Diese Tatsache wird durch die Annahme erklärt, daß sich 1 Mol. Indol-Hydrochlorid mit einem Mol. freien Indols zu einem Mol. Diindol-Hydrochlorid vereinigt:

$$\text{III}\quad C_8H_7N.HCl + C_8H_7N \rightleftharpoons (C_8H_7N)_2.HCl.$$

Da Indol eine sehr schwache Base ist, so werden in salzsaurer Lösung relativ große Mengen freien Indols vorhanden sein, die im Sinne obiger Gleichung[1]) mit Indol-Hydrochlorid reagieren.

II. Beziehungen zwischen Di- und Triindol

Für die Bildung des Triindols kam eine direkte Trimerisierung des Indols nach „IV“ oder eine Vereinigung von einem Mol. Diindol mit einem Mol. Indol in Betracht nach „V“.

$$\text{IV}\quad 3C_8H_7N \longrightarrow (C_8H_7N)_3$$

$$\text{V}\quad (C_8H_7N)_2 + C_8H_7N \longrightarrow (C_8H_7N)_3.$$

Wie aus der II. Mitteilung zu ersehen ist, führte das Studium des zeitlichen Verlaufes der Polymerisation zu dem Schluß, daß Triindol in salzsaurer Lösung auch aus Diindol entstehen kann. Wir untersuchten die Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Diindol-Hydrochlorid und konnten dies bestätigen (Tab. III, S. 53). Da in einer salzsauren Lösung des Diindols außer diesem stets Indol vorhanden ist, ergibt sich die Möglichkeit, daß sich Triindol sowohl nach „IV“ wie auch nach „V“ bilden kann. Hierdurch wird auf jeden Fall das zwischen Indol und Diindol bestehende Gleichgewicht gestört, woraus die vollkommene Umwandlung des Diindols in Triindol folgt.

Eine direkte Trimerisierung des Indols (IV) besaß von vornherein, als trimolekulare Reaktion, die geringere Wahrscheinlichkeit. Immerhin war sie in Betracht zu ziehen, besonders im Hinblick auf bekannte Polymerisationsprozesse, die zu trimeren Produkten führen, ohne daß Anhaltspunkte für dimere Zwischenstufen bestehen (Polymerisation des Acetaldehydes zu Paraldehyd u. a.).

Die Tatsache, daß sich bei der Polymerisation des Indols

---

[1]) Da das Chlor-Ion nicht in Reaktion tritt, kann „III“ auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$C_8H_7N.H^+ + C_8H_7N \rightleftharpoons (C_8H_7N)_2.H^+.$$

zu Triindol stets Diindol isolieren läßt, wenn die Reaktion früh genug unterbrochen wird, spricht dafür, daß sich Triindol nach „V", also durch Verbindung eines Moleküles Diindol mit einem Molekül Indol, bildet. Ist dies der Fall, so muß sich die Bildung von Triindol ganz unterbinden lassen, wenn das entstehende Diindol sofort eliminiert wird. Dies trifft tatsächlich zu. Läßt man eine alkoholische Lösung von Indol in ein Gemisch von rauchender Salzsäure und Alkohol eintropfen, so scheidet sich das entstehende Diindol-Hydrochlorid infolge seiner Schwerlöslichkeit in konz. Salzsäure sofort aus, und die Triindolbildung unterbleibt.[1]) Aus dem gleichen Grunde tritt beim Einleiten von Halogenwasserstoff in die benzolische Lösung von Indol kein Triindol auf; es scheidet sich nur Diindol-Hydrochlorid ab.

Ferner gelang es, Triindol durch Vereinigen von Diindol mit Indol darzustellen. Zusammenschmelzen der Komponenten führt allerdings nicht zum Ziel. Man muß berücksichtigen, daß bei der Bildung von Triindol in salzsaurer Lösung Diindol und Indol als Hydrochloride vorliegen. Da festes Indol-Hydrochlorid bisher nicht bekannt ist, versuchten wir Diindol-Hydrochlorid mit Indol durch Zusammenschmelzen zu vereinigen. Die Reaktion findet bereits bei Wasserbadtemperatur statt; es wurde in nahezu qantitativer Ausbeute Triindol-Hydrochlorid erhalten. Damit dürfte das Schema „V" gesichert sein.

Da sich Diindol mit Indol ohne Gegenwert von Chlorwasserstoff (bzw. einer anderen Säure) nicht verbindet, ist es zweckmäßig, „V" folgendermaßen zu schreiben:

$$\text{VI} \quad (C_8H_7N)_2.HCl + C_8H_7N = (C_8H_7N)_3.HCl$$

Es war auch ein Gleichgewichtsverhältnis zwischen Triindol-Hydrochlorid, Diindol-Hydrochlorid und Indol in Betracht zu ziehen.

$$\text{VII} \quad (C_8H_7N)_3.HCl \rightleftharpoons (C_8H_7N)_2.HCl + C_8H_7N$$

[1]) Würde Triindol durch direkte Trimerisierung des Indols entstehen, so müßte sich, da die Bildungsgeschwindigkeit des ersteren mit der Säurekonzentration ansteigt, unter diesen Bedingungen auch Triindol-Hydrochlorid abscheiden, zumal dieses bedeutend schwerer löslich als Diindol-Hydrochlorid ist.

Wir fanden dafür jedoch keinerlei Anzeichen. Aus einer Suspension von Triindol-Hydrochlorid in 0,25 n-HCl ließen sich mit Äther nicht die geringsten Spuren von Indol ausschütteln. Demnach ist Triindol bei Raumtemperatur das stabile Polymere des Indols, während Indol und Diindol metastabile Formen darstellen.

Rückblickend können wir sagen, daß die Vollständigkeit der Polymerisation des Indols zu Di- oder Triindol in salzsaurer Lösung auf einer Störung des zwischen Indol und Diindol bestehenden Gleichgewichtes beruht. Dieses kann gestört werden 1. durch eine Abscheidung des schwer löslichen Diindol-Hydrochlorids und 2. durch die Bildung von Triindol.

III. Der Polymerisationsverlauf in wäßrigem Chlorwasserstoff

Um den Polymerisationsverlauf in wäßrigem Chlorwasserstoff zu verstehen, müssen noch zwei Punkte näher besprochen werden:

1. Die katalytische Wirkung der Säure.
2. Die Rolle, welche die Löslichkeiten von Indol-, Diindol- und Triindol-Hydrochlorid im Polymerisationsprozeß spielen.

Die katalytische Wirkung der Säure beruht, wie bereits gesagt, auf einer primären Salzbildung, die lediglich in einer Addition von H-Ion an Indol besteht. Demgemäß ist die Polymerisationsgeschwindigkeit in hohem Maße von der H-Ionen-Konzentration abhängig. Wir haben die H-Ionen-Katalyse eingehend unter Verwendung auch anderer Säuren, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure und Essigsäure untersucht; hierüber soll in einer anderen Arbeit berichtet werden. Aus Tab. I ist der große Einfluß, welchen die HCl-Konzentration auf die Polymerisationsgeschwindigkeit ausübt, ersichtlich.[1]) Im besonderen wird nicht nur die Bildungsgeschwindigkeit des Diindols, sondern auch die des Triindols durch Erhöhung der Säure-Konzentration gesteigert. Dies geht aus der genauen Untersuchung der zu Triindol führenden Umwandlungsreaktion des Diindols in salzsaurer Lösung hervor (vgl. Tab. IV, S. 53). Die Folge ist, daß innerhalb eines be-

[1]) Die Versuche 31—33 sind der II. Mitteilung entnommen.

Tabelle I

Versuch Nr.	Mol.-Konz. HCl	Reaktionsdauer	Temp.	Polym.-Prod.
30	0,013	72 Stdn.	+30°	0,19 g
29	0,041	72 „	+30	1,02
31	0,25	2 „	+20	0,75
32	1,50	2 „	+20	1,29
33	4,0	1 Stde.	+20	1,29

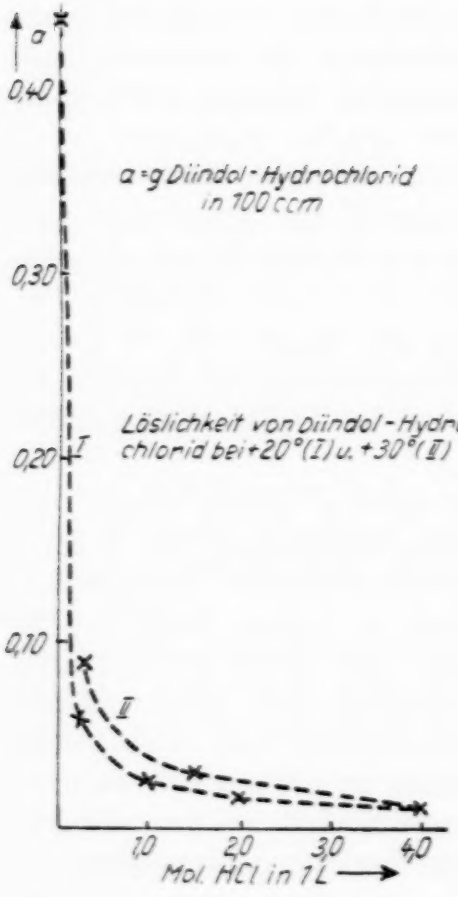


Fig. 1

stimmten Konzentrations-Bereiches mit Erhöhung der HCl-Konzentration die Abscheidung des Triindol-Hydrochlorids zunimmt. Sie verringert sich wiederum bei Überschreitung dieses Konzentrations-Bereiches. Die Ursache ist eine mit der HCl-Konzentration zunehmende Löslichkeitsverminderung des Diindol-Hydrochlorids (vgl. Fig. 1); die hiermit verbundene Herabsetzung der Konzentration des gelösten Diindol-Hydrochlorids muß eine Verringerung der Bildungsgeschwindigkeit des Triindols bewirken, so daß eine vermehrte Abscheidung des Diindol-Hydrochlorids stattfindet.[1])

Die Betrachtung der Löslichkeitsverhältnisse

[1]) Die Erhöhung der HCl-Konzentration beeinflußt demnach die Triindol-Ausbeute in zwei einander entgegengesetzten Richtungen: 1. Die Vermehrung der H-Ionen wirkt reaktionsbeschleunigend, 2. die mit der Erhöhung der Säure-Konzentration parallel gehende Verminderung der Löslichkeit des Diindol-Hydrochlorids setzt die Bildungsgeschwindigkeit des Triindols herab.

der Hydrochloride des Indols, Di- und Triindols ist für das Verständnis des Polymerisationsprozesses von großer Wichtigkeit. Das Hydrochlorid des Diindols ist bedeutend leichter löslich, als das des Triindols, während die Löslichkeit des Indol-Hydrochlorids von ganz anderer Größenordnung sein muß. Das stabilste Polymere (Triindol) bildet somit das schwerstlösliche Hydrochlorid. Die Möglichkeit, Indol vollkommen in Diindol zu überführen, besteht in der relativ sehr geringen Löslichkeit des Diindol-Hydrochlorids gegenüber der des Indol-Hydrochlorids, derzufolge sich ersteres als Bodenkörper abscheiden kann.

Eine vermehrte bzw. verminderte Löslichkeit des Diindol-Hydrochlorids beeinflußt auch die Triindol-Bildung in hohem Maße. Alle Faktoren, welche die Löslichkeit herabsetzen, müssen aus dem bereits oben angeführten Grunde eine verminderte Bildung des Triindols bewirken. Außer durch Erhöhung der HCl-Konzentration läßt sich die Löslichkeit noch durch Temperatur - Erniedrigung herabsetzen. Durch entsprechende Wahl der Säure-Konzentration bzw. der Temperatur kann man daher die Entstehung des Triindols ganz unterbinden, so daß eine ausschließliche Abscheidung von Diindol-Hydrochlorid stattfindet.

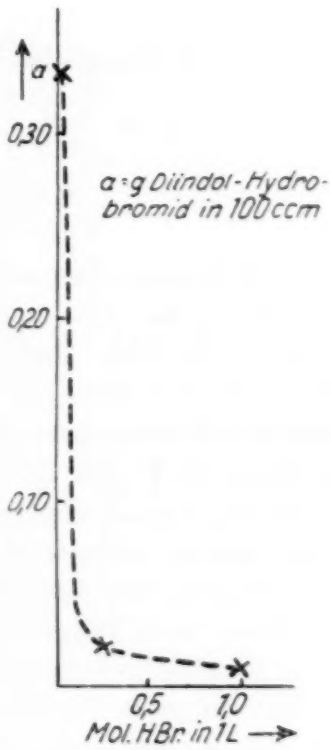
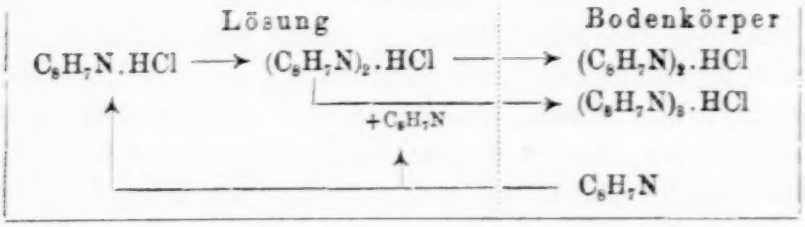


Fig. 2

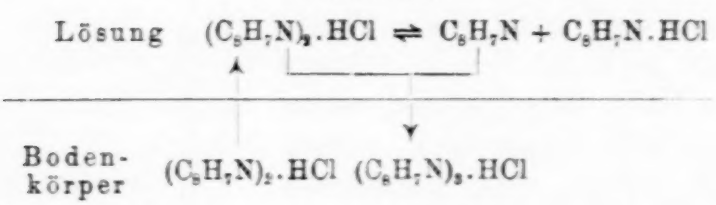
Der unterschiedliche Polymerisationsverlauf, welcher bei der Wahl einer anderen Halogenwasserstoffsäure festzustellen ist, dürfte in der Hauptsache in den veränderten Löslichkeiten begründet sein. Unter dieser Perspektive ist es nicht verwunderlich, daß bei Anwendung von Bromwasserstoffsäure, die im Vergleich zum Chlorwasserstoff ein viel schwerer lösliches Diindolsalz liefert (vgl. Fig. 2), schon bei relativ niedriger HBr-Konzentration kein Triindol-Hydrobromid, sondern nur noch Diindol-Hydrobromid zur Abscheidung gelangt. Die Konzentration des in Lösung befindlichen Diindol-Hydrobromids bleibt während des Polymerisationsprozesses zu gering, als daß die Bildungsgeschwindigkeit des Triindols meßbare Werte erreichen könnte.

Auf Grund der mitgeteilten Befunde können wir folgendes Schema für die Polymerisation des Indols mit verdünnter wässeriger Chlorwasserstoffsäure aufstellen:

I. Phase



II. Phase



Während der ersten Reaktionsphase enthält der Bodenkörper außer Di- und Triindol-Hydrochlorid unverändertes Indol. In dem Maße, wie die Polymerisation fortschreitet, verschwindet letzteres aus dem Bodenkörper. Das in der salzsauren Lösung zum Teil als Hydrochlorid enthaltene Indol polymerisiert sich zu Diindol, das sich als Hydrochlorid abscheidet, sobald dessen Löslichkeitsprodukt überschritten wird. Das gelöste Diindol-Hydrochlorid reagiert außerdem mit überschüssigem, aus dem Bodenkörper nachgeliefertem Indol unter Bildung von Triindol-Hydrochlorid. Letzteres fällt infolge seiner außerordentlichen Schwerlöslichkeit (vgl. Versuchsteil S. 58) sofort in fester krystalliner Form aus, so daß es nicht in nennenswerter Menge in der Lösung enthalten ist.

Bei Beginn der zweiten Phase besteht der Bodenkörper nur noch aus Di- und Triindol-Hydrochlorid und enthält kein Indol mehr. Damit hat die Bildung von Diindol ihr Ende erreicht. Die Indol-Konzentration in der Lösung entspricht annähernd der Gleichgewichts-Konzentration, welche sich aus dem Gleichgewicht zwischen Indol- und Diindol-Hydrochlorid ergibt. Die Triindolbildung schreitet nach demselben Prinzip wie innerhalb der ersten Phase fort. Das hierfür nötige Indol

wird aus dem Gleichgewicht zwischen Diindol und Indol und das Diindol-Hydrochlorid aus dem Bodenkörper nachgeliefert

Am Ende der zweiten Reaktionsphase besteht der Bodenkörper nur aus Triindol-Hydrochlorid, und die Lösung enthält höchstens Spuren an Diindol und Indol; es ist nunmehr ein stationärer Zustand eingetreten.

Bei dem aufgestellten Polymerisations-Schema ist zu beachten, daß bei zu niedrigen Temperaturen die Polymerisation auf der Stufe des Diindols stehen bleibt (infolge zu geringer Löslichkeit des Diindol-Hydrochlorids), während bei zu hohen Temperaturen keine Abscheidung von Diindol-Hydrochlorid stattfindet.

Die Teerverwertungs-A.-G. in Duisburg-Meiderich hat unsere Arbeiten durch verbilligte Lieferung von Indol ermöglicht, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

Beschreibung der Versuche

A. Beziehungen zwischen Indol und Diindol

I. Nachweis und Bestimmung des Indols in einer salzsauren Lösung von Diindol-Hydrochlorid

Diindol-Hydrochlorid wurde durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Indol in benzolischer Lösung dargestellt [vgl. Ber. 63, 326 (1930)]. Jedoch wurde der Chlorwasserstoff nicht, wie dies früher geschah, in die benzolische Lösung bis zur Sättigung eingeleitet, weil sich das Hydrochlorid bei Gegenwart überschüssigen Chlorwasserstoffs rötlich färbt. Man verfährt am besten so, daß man in die benzolische Lösung des Indols HCl-haltiges Benzol, das etwas weniger als die äquivalente Menge Chlorwasserstoff enthält, tropfen läßt. Auf diese Weise erhält man ein schneeweißes Hydrochlorid, das abgenutscht und gut mit Benzol gewaschen wird.

1—10. 1,71 g Diindol-Hydrochlorid (entsprechend 1,48 g Diindol) wurden in CO_2-Atmosphäre mit 150 ccm Salzsäure[1]) bei konstanter Temperatur geschüttelt. Die vom ungelösten Hydrochlorid abfiltrierte Flüssigkeit wurde gegen Phenolphthalein genau neutralisiert, wodurch die als Hydrochloride in Lösung befindlichen Polymeren größtenteils ausfielen. Das Indol blieb

[1]) Die Säure wurde bei allen Versuchen vorerst im CO_2-Strom ausgekocht.

infolge seiner bedeutend größeren Löslichkeit gelöst. Nach dem Filtrieren durch ein Membranfilter wurde das völlig klare Filtrat auf 250 ccm aufgefüllt. Zur kolorimetrischen Bestimmung des Indols wurde, um streng reproduzierbare Versuchsbedingungen zu schaffen, folgendermaßen verfahren: 20 ccm der indolhaltigen Lösung wurden nach Zusatz einiger Tropfen Dimethylgelb-Lösung mit 0,2 n-H_2SO_4 auf den Umschlagsfarbton titriert. Die hierbei verbrauchte Menge Säure wurde zu einer weiteren Probe von 20 ccm der Indollösung (ohne Indicatorzugabe) hinzufügt. Je 10 ccm dieser (gegen Dimethylgelb neutralen) Lösung wurden zur kolorimetrischen Bestimmung des Indols verwendet.

Ausführung der kolorimetrischen Bestimmung: 10 ccm der zu prüfenden Lösung wurden in einem Reagenzglas mit 0,5 ccm 0,2 n-H_2SO_4 und darauf mit 0,5 ccm 0,15 n-$NaNO_2$ versetzt. Durch vorsichtiges Hin- und Herneigen des Reagenzglases wurde für genügende Durchmischung gesorgt. Kräftiges Schütteln hat zu unterbleiben, da hierbei das sich bildende Isonitroso-indol ausflockt. Der entstehende rote Farbton wurde nach 1 Minute mit ebenso behandelten Lösungen von bekanntem Indolgehalt verglichen. Die Standard-Lösung wurde durch Auflösen von 0,1 g Indol in 1000 ccm Wasser hergestellt. Der Farbton bleibt nur einige Minuten konstant infolge einer allmählichen Ausflockung. Es ist deshalb notwendig, die Färbung in Versuchs- und Vergleichslösung möglichst gleichzeitig hervorzurufen. Aus diesem Grunde ist auch ein nachträgliches Verdünnen der gefärbten Lösungen zwecks Angleichung der Farbtöne nicht zulässig. Zur Erzielung übereinstimmender Farbtöne hat eine sinngemäße Verdünnung stets vor Zugabe der Nitritlösung zu erfolgen.

Zur Bestimmung des Dissoziationsgrades von Diindol in wäßriger Salzsäure war außer dem Indol das in Lösung gehende Diindol zu bestimmen. Letzteres ergab sich durch Wägung des ungelösten Diindol-Hydrochlorids, das mittels eines Glasfiltertiegels abfiltriert und über Ätzkali im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Die Versuchsergebnisse sind aus Tab. II zu ersehen.

Der maximale Fehler dürfte etwa $\pm 5\%$ betragen. Da es infolge der allmählich einsetzenden Triindol-Bildung nicht möglich ist, die Bestimmungen erst nach vollständiger Gleichgewichts-Einstellung auszuführen, und da wir über die Abhängigkeit der Einstellungsgeschwindigkeit von der Säurekonzentration nichts wissen, stellen die für die verschiedenen Konzentrationen gefundenen Dissoziationsgrade streng genommen

keine direkt vergleichbaren Werte dar. Wir möchten deshalb aus der Tatsache, daß bei der niedrigsten Konzentration (0,1 n-HCl) geringere Dissoziationsgrade gefunden wurden als bei den höheren Konzentrationen, keine weiteren Schlüsse ziehen. Daß die Dissoziation mit der Temperatur zunimmt, erscheint selbstverständlich.

Tabelle II

Versuch Nr.	Mol.-Konz. HCl	Temp. + in °	Reaktionsdauer in Min.	In Lsg. gegangenes Diindol-Hydrochlorid in g	Indol in g	Dissoziationsgrad
1	0,25	20	30	0,058	0,021	0,41
2	0,25	20	40	0,064	0,029	0,49
3	0,10	30	20	0,175	0,073	0,48
4	0,10	30	40	0,229	0,083	0,42
5	0,25	30	10	0,089	0,046	0,59
6	0,25	30	20	0,108	0,054	0,58
7	0,25	30	40	0,141	0,074	0,61
8	1,50	30	10	0,030	0,012	0,46
9	1,50	30	20	0,034	0,017	0,56
10	1,50	30	40	0,044	0,022	0,57

II. Depolymerisation von Diindol.

11. 1,71 g Diindol-Hydrochlorid (entsprechend 1,48 g Diindol) wurden 72 Stunden bei + 20° mit 150 ccm 0,25 n-HCl und 150 ccm Äther in CO_2-Atmosphäre geschüttelt. Nach 24 Stunden war noch ein beträchtlicher Bodenkörper vorhanden, nach 48 Stunden noch geringe Mengen, nach 72 Stunden war alles in Lösung gegangen. Die ätherische Schicht wurde abgetrennt, zur Entfernung gelöster Chlorwasserstoffsäure mit verdünnter Natronlauge und darauf mit Wasser geschüttelt und nach dem Trocknen mit geglühtem Kaliumcarbonat im Vakuum verdampft. Es verblieb ein Rückstand von 1,36 g, der fast ausschließlich aus Indol bestand. Bei der Wasserdampfdestillation verblieben nur 0,05 g, woraus sich eine Ausbeute von 1,31 g Indol ergibt (87% der möglichen Indolmenge). Bei einem Kontrollversuch wurden 1,35 g Indol erhalten.

III. Einwirkung von konz. Salzsäure auf Indol in alkoholischer Lösung

12. **Bei + 20°.** Zu einem Gemisch von 15 ccm rauchender Salzsäure und 10 ccm Alkohol wurde allmählich unter Umrühren

eine Lösung von 2 g Indol in 5 ccm Alkohol gegeben, wobei die Temperatur auf + 35° anstieg. Nach etwa 10—15 Sekunden trübte sich die Flüssigkeit, worauf eine rasche Abscheidung eines weißen Niederschlages erfolgte. Die überstehende Flüssigkeit war orangerot gefärbt. Nach 10 Minuten wurde abgenutscht, mit Alkohol gewaschen und im Vakuumexsikkator über Ätzkali getrocknet. Ausbeute: 1,85 g Diindol-Hydrochlorid (82% der Theorie), unter dem Mikroskop deutlich krystallin.

0,4283 g Subst.: 0,1788 g Ag,

$(C_8H_7N)_2$.HCl Ber. Cl 13,10 Gef. Cl 13,72

Das Hydrochlorid wurde mit wäßrig-alkoholischen Kali (10 ccm Alkohol + 2 ccm 2 n-KOH) in der Kälte zersetzt; durch Eingießen in etwa 500 ccm Wasser wurde das freie Diindol ausgefällt: 1,43 g Hydrochlorid lieferten 1,17 g Diindol (94% der Theorie), Schmp. 106°.

13. **Bei — 10°.** Das hier beschriebene Verfahren ist die beste und bequemste Darstellungsmethode für Diindol-Hydrochlorid.

Eine Lösung von 2 g Indol in 5 ccm Alkohol wurde auf — 10° gekühlt und allmählich unter Umrühren zu einem auf — 13° gekühlten Gemisch von 15 ccm rauchender Salzsäure und 10 ccm Alkohol gegeben. Die Temperatur stieg hierbei auf — 7°, wurde jedoch durch energische Kühlung wieder auf — 13° gebracht. Nach 10 Sekunden begann die Abscheidung des Hydrochlorids, das nach 10 Minuten abgenutscht, mit gekühltem Alkohol gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet wurde. Ausbeute: 2,20 g (97% der Theorie). Oft wurden höhere Ausbeuten, aber niemals geringere erhalten.

0,4520 g Subst.: 0,1867 g Ag.

$(C_8H_7N)_2$.HCl Ber. Cl 13,10 Gef. Cl 13,27

Die HCl-Abspaltung mit wäßrig-alkoholischem Kali lieferte direkt reines Diindol in fast quantitativer Ausbeute: 1,73 g Hydrochlorid gaben 1,43 g Diindol (94% der Theorie), Schmelzpunkt 108°.

In der ersten Mitteilung über die Polymerisation des Indols wurde als Maximalschmelzpunkt des wiederholt aus Ligroin umkrystallisierten Diindols 107° angegeben. In der Tat erhielten wir auch später nie höhere Schmelzpunkte, sofern Ligroin zum Umkrystallisieren verwendet wurde.

Aus Benzol umkrystallisiert, stellten wir jedoch als höchsten Schmp. 111° fest. Es scheint, daß der Schmelzpunkt bereits durch minimalste Verunreinigungen beträchtlich herabgedrückt wird.

B. Beziehungen zwischen Diindol und Triindol

I. Umwandlung von Diindol in Triindol

Mit verdünnter Salzsäure zur Reaktion gebracht, wandelt sich sowohl freies Diindol wie auch Diindol-Hydrochlorid allmählich in Triindol-Hydrochlorid um. Die Ausbeuten sind jedoch bedeutend schlechter bei Anwendung von freiem Diindol als bei Verwendung des Hydrochlorids. Auf jeden Fall bleiben

Triindol-Ausbeute bei der Einwirkung von 0,25n-HCl auf Indol (I) und auf Diindol (II)

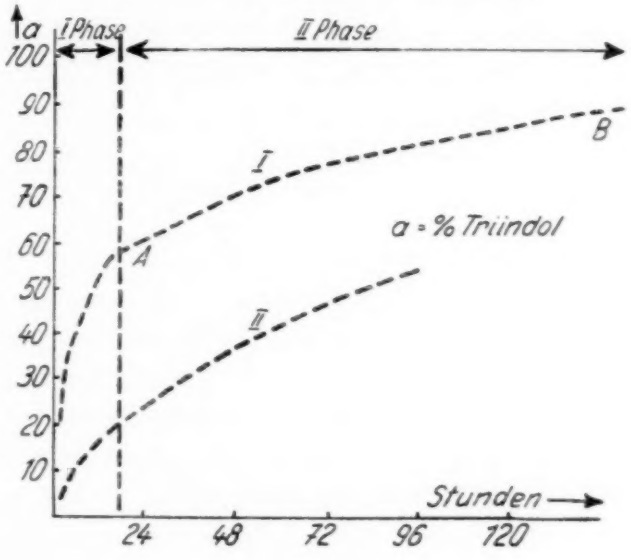


Fig. 3

sie beträchtlich hinter den Ausbeuten zurück, die nach gleichen Zeiten ausgehend von Indol erhalten werden, wie aus einem Vergleich der Kurven I und II der Fig. 3 hervorgeht. Kurve II, welche die Triindolbildung aus Diindol-Hydrochlorid wiedergibt, verläuft annähernd parallel mit dem für die zweite Reaktionsphase geltenden Kurvenstück AB der Kurve I. Die Bildungsgeschwindigkeiten des Triindols aus Diindol und aus Indol sind in zweiter Reaktionsphase demnach gleich. Während der ersten

Phase, solange noch unverändertes Indol als Bodenkörper vorliegt, ist jedoch die Bildungsgeschwindigkeit des Triindols ganz bedeutend größer. Allein aus dieser Tatsache muß man schließen, daß sich Triindol (wenigstens innerhalb der ersten Phase) unter Mitwirkung noch unveränderten Indols bildet.

14. Umwandlung durch Einwirkung von 0,25 n-HCl auf Diindol. 1 g Diindol wurde mit 100 ccm 0,25 n-HCl in Kohlendioxyd-Atmosphäre zur Reaktion gebracht. Die Einwirkungsdauer betrug unter dauerndem Schütteln 96 Stunden. Der Bodenkörper wurde abgenutscht und der HCl-Abspaltung mit verdünntem Ammoniak- und Natronlauge unterworfen. Es resultierten 0,94 g, Erw. 80°, Schmp. 105°. Bei der anschließenden Wasserdampf-Destillation gingen nur minimale Mengen Indol über. Der Destillationsrückst. (0,80 g) mußte sehr oft mit heißem Ligroin behandelt werden, bis er auch in der Wärme pulvrige Beschaffenheit behielt: 0,4 g Rückstand, Erw. 151°, Schmp. 154°, aus Alkohol umkryst.: 0,25 g Triindol, Erw. 161°, Schmp. 162—165°. Erst nach zweimaligem weiteren Umkrystallisieren wurde reines Triindol erhalten (Schmp. und Misch.-Schmp. mit Triindol 168°).

15—21. Umwandlung durch Einwirkung von Salzsäure auf Diindol-Hydrochlorid. Die Versuche wurden wie Vers. 14, jedoch mit 1,71 g Diindol-Hydrochlorid (entsprechend 1,48 g Diindol) und 120 ccm Chlorwasserstoffsäure angesetzt. Die abfiltrierten Reaktionsprodukte wurden sofort mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (10 ccm Alkohol + 2 ccm 2n-KOH) geschüttelt. Durch Eingießen in etwa 500 ccm Wasser wurde das gebildete Triindol mit noch unverändertem Diindol ausgefällt. Letzteres wurde durch Extraktion mit Ligroin herausgelöst und der verbleibende Rückstand (rohes Triindol) aus Alkohol umkrystallisiert[1]).

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. III zusammengestellt. Die Triindol-Ausbeuten in Prozenten beziehen sich auf das der angewandten Menge Diindol-Hydrochlorid entsprechende freie Diindol (1,48 g).

---

[1]) Näheres über die Aufarbeitung von Gemischen, welche aus Di- und Triindol bestehen, siehe II. Mitteil.

Tabelle III

Vers.-Nr.	Mol.-Konz. HCl	Temp. + °	Reaktionsdauer Stdn.	Polym.-Prod. g	Diindol g	Extraktionsrückstand g	Extraktionsrückstand Schmp.	Triindol g	Triindol Schmp.	Triindol %
15	0,25	20	3	1,20	1,07	0,00	—	0,00	—	0,0
16	0,25	20	24	1,20	0,84	0,36	163/65	0,23	168/69	15,5
17	0,25	20	65	1,39	—	0,66	161/63	0,51	168/69	34,5
18	0,25	20	96	1,26	0,43	0,83	168	0,83	168	56,0
19	0,25	30	8	1,18	0,32	0,67	142/45	0,36	163	24,3
20	1,5	30	24	1,35	0,66	0,47	147/50	0,30	165	20,3
21	1,5	20	72	1,37	1,23	0,00	—	0,00	—	0,0

Umwandlung von Diindol-Hydrochlorid in wäßriger Lösung (ohne Zusatz von Salzsäure)

Bei diesen Versuchen (22—25) gelangte lediglich die durch hydrolytische Spaltung des Diindol-Hydrochlorids freigemachte Säure zur Wirkung. Ein Vergleich der Versuche Nr. 22 und Nr. 19 (siehe Tabelle IV) zeigt deutlich, daß mit Zunahme der Säurekonzentration, trotz der hiermit verbundenen Herabsetzung der Löslichkeit des Diindol-Hydrochlorids, die Bildungsgeschwindigkeit des Triindols beträchtlich erhöht wird. Versuch Nr. 23 beweist, daß auch ohne Säurezusatz die vollständige Umwandlung des Diindol-Hydrochlorids in Triindol-Hydrochlorid bei genügend langer Reaktionsdauer erfolgen kann. Bei Anwendung von 1,5 n-HCl verläuft die Reaktion bedeutend langsamer als mit 0,25 n-HCl, was auf die starke Löslichkeitsverminderung des Diindol-Hydrochlorids durch die konzentriertere Säure zurückzuführen ist. Die Löslichkeit in 1,5 n-HCl ist bei + 20° bereits so gering, daß die Umwandlung in Triindol nicht mehr mit meßbarer Geschwindigkeit erfolgt, so daß selbst nach 72 Stunden noch kein Triindol isoliert werden konnte (Vers. Nr. 21).

Tabelle IV

Versuch Nr.	Mol.-Konz. HCl	Reaktionsdauer Stdn.	Temp. + °	Triindol %
22	0,00	8	30	Spuren
19	0,25	8	30	24
23	0,00	72	30	94
20	1,5	24	30	20

Wie aus Tabelle IV hervorgeht, ist die Bildungsgeschwindigkeit des Triindols bereits bei 1,5 n-HCl gegenüber der bei 0,25 n-HCl stark herabgesetzt. Dies trifft nur auf Lösungen mit einem von Indol freien Bodenkörper zu. Sobald Indol im Bodenkörper vorhanden ist, ändern sich die Verhältnisse. Die Konzentration des gelösten Indols ist in diesem Falle gegenüber der Konzentration, die sich aus der Spaltung des Diindol-Hydrochlorids ergibt, sehr viel größer, woraus sich eine erhöhte Bildungsgeschwindigkeit für Triindol ergibt. Dies dürfte der Hauptgrund sein, weshalb bei Säure-Konzentrationen, mit denen keine nennenswerte Umwandlung des Diindols in Triindol erzielt werden kann, die Einwirkung auf Indol doch im wesentlichen zu Triindol führt.

22. Bei + 30° wurden innerhalb 8 Stunden keine nennenswerten Mengen Triindol gebildet.

1,71 g Diindol-Hydrochlorid (entsprechend 1,48 g Diindol) wurden mit 150 ccm ausgekochtem Wasser in CO_2-Atmosphäre 8 Stdn. bei + 30° geschüttelt. Die Aufarbeitung geschah in der auf Seite 52 für die Versuche 15—21 beschriebenen Weise: 0,5 g Polym.-Prod., Erw. 70°, Schmp. 94°; mit Ligroin extrahiert: 0,41 g Diindol (Schmp. 98°); 0,07 g Rückst., Spuren Triindol enthaltend (als Pikrat nachgewiesen).

23. Nach 72 Stunden waren 94% des Diindols in Triindol umgewandelt.

Versuchsausführung wie bei Vers. 22. Bei der Aufarbeitung des Bodenkörpers resultierten direkt 1,39 g fast reinen Triindols (Schmp. 166°), das kein Diindol enthielt. 1,2 g aus Alkohol umkryst.: 1,09 g Triindol, Schmp. 169°. Das Filtrat vom Bodenkörper roch nach Indol und reagierte sauer. Bei der Neutralisation (Methylorange als Indikator) wurden 29,6 ccm 0,2 n-NaOH verbraucht, während die Gesamtmenge des ursprünglich an Diindol gebundenen Chlorwasserstoffs 31,62 ccm 0,2 n-NaOH entsprechen würde. Die wäßrige Lösung enthielt also fast sämtlichten, ursprünglich an Diindol gebundenen Chlorwasserstoff infolge hydrolytischer Spaltung. Aus dem neutralisierten Filtrat schieden sich 0,05 g Polym.-Prod. ab, aus denen 0,02 g Triindol (Schmp. 167°) gewonnen werden konnten. Gesamtausbeute an rohem Triindol: 1,41 g (94% der Theorie).

24. Bei + 50° konnten bereits nach 1 Stunde 47% des angewandten Diindols als Triindol isoliert werden.

1 g Diindol-Hydrochlorid (entsprechend 0,87 g Diindol), in 15 ccm Wasser aufgeschlämmt und 1 Stunde auf 50° erwärmt, wurden anschließend mit 2 n-NaOH im Überschuß versetzt und zwecks vollständiger Zersetzung noch eine weitere Stunde auf 50° erwärmt: 0,60 g Polym.-Prod., Erw. 162,5°, Schmp. 164°, mit Ligroin extrahiert: 0,58 g, Erw. 165°, Schmp. 190°. Der hohe Schmelzpunkt deutet auf eine Beimengung von noch unzersetztem Hydrochlorid hin. Tatsächlich konnten beim Umkrystallisieren aus Alkohol außer 0,41 g Triindol (Schmp. 168°) 0,06 g Triindol-Hydrochlorid aus der Mutterlauge erhalten werden.

25. Auch beim allmählichen Neutralisieren einer wäßrigen Aufschlämmung von Diindol-Hydrochlorid in der Wärme kann sich Triindol bilden.

1 g Diindol-Hydrochlorid wurde in 15 ccm Wasser aufgeschlämmt und nach Zusatz von Dimethylgelb als Indikator bei + 50° innerhalb einer Stunde mit 0,2 n-KOH neutralisiert. Zwecks vollständiger Zersetzung wurde mit überschüssiger Lauge noch weitere 15 Minuten erwärmt: 0,88 g Polym.-Prod., Erw. 162°, Schmp. 167°; mit Ligroin extrahiert: Kein Diindol, 0,03 g Indol; 0,46 g Extraktionsrückstand. Da letzterer noch geringe Mengen unverändertes Hydrochlorid enthielt, wurde er mit alkoholischem Kali behandelt. Es resultierten 0,38 g rohes Triindol, Erw. 164°, Schmelzpunkt 167°; umkryst.: 0,12 g, Schmp. 167°.

Dieser Versuch gibt wahrscheinlich die Bedingungen wieder, unter denen Oddo[1]) Diindol-Hydrochlorid zersetzte und hierbei Triindol statt Diindol erhielt.

26. Beim Erwärmen von Diindol-Hydrochlorid mit überschüssiger Natronlauge bildet sich kein Triindol.

1 g Diindol-Hydrochlorid wurden mit der doppelten, zur Neutralisation erforderlichen Menge Natronlauge 1 Stunde auf +50° erwärmt: 0,91 g Polym.-Prod., mit Ligroin extrahiert: 0,16 g Diindol (Schmp. 100°) und 0,47 g noch unzersetztes Diindol-Hydrochlorid, aus dem durch Zersetzen mit alkoholischer Kalilauge und Ausfällen mit Wasser 0,27 g Diindol (Schmp. 104°) resultierten, in heißem Ligroin ohne Rückstand löslich.

II. Bildung von Triindol-Hydrochlorid aus Diindol-Hydrochlorid und Indol

27. Eine innige Mischung von 3 g Indol und 1,5 g Diindol-Hydrochlorid wurde in einem kurzen, weiten Reagenzglas unter dauerndem Rühren auf 70° erhitzt. Die Masse schmolz zu einer gelben, zähflüssigen Paste. Nach 20 Min. wurde 45 Min. im siedenden Wasserbad erwärmt. Sehr bald (nach etwa 10 Min.) machte sich eine Verfestigung des Gemisches bemerkbar, so daß es sich nur schwer durchkneten ließ. Nach dem Erkalten wurde die erstarrte Masse mit Äther behandelt, um das unveränderte Indol herauszulösen. Sie zerfiel zu einem weißen Pulver, das abgenutscht und wiederholt mit Äther gewaschen wurde. Ausbeute: 2,30 g. Die Ausbeute ist bei der Annahme, daß es sich um reines Triindol-Hydrochlorid handelt, gegenüber

[1]) Gazz. chim. Ital. 54, 339, 343 (1924).

der theoretisch berechneten (2,14 g) etwas zu hoch. Es ist anzunehmen, daß trotz der Behandlung mit Äther geringe Mengen Indol eingeschlossen blieben. Darauf deutet auch der zu niedrige Chlorwert hin.

0,4514 g Subst.: 0,1109 g Ag. — 0,4418 g Subst.: 0,1108 g Ag.
$(C_8H_7N)_3.HCl$ Ber. Cl 9,15 Gef. Cl 8,08 8,24

HCl-Abspaltung mit wäßrig-alkoholischem Kali: 1,40 g Hydrochlorid lieferten 1,07 g Polym.-Prod., Erw. 163°; Schmp. 165°; 1,05 g mit Ligroin extrahiert: 0,01 g Diindol, Schmp. 101°: 1,02 g rohes Triindol, Schmp. 166°; umkryst.: 0,91 g, Schmp. 169°.

III. Beim Zusammenschmelzen von Diindol mit Indol entsteht kein Triindol

28. 3 g Indol wurden mit 1,2 g Diindol bei 100° zusammengeschmolzen, und dann auf 150° erhitzt. Bei einem anderen Versuch wurden je 0,5 g Diindol und Indol längere Zeit lediglich auf 100° erwärmt. In beiden Fällen löste sich die Schmelze rückstandslos in Ligroin, womit die Abwesenheit von Triindol bewiesen war.

C. Polymerisation von Indol mit stark verdünnter Salzsäure

Angewandt wurden 1,5 g Indol und 150 ccm Säure. Die Temperatur betrug 30° und die Reaktionsdauer 72 Stunden.

29. Die angewandte Menge von **0,041 n-HCl** reicht gerade aus, um alles Indol in Form von Diindol-Hydrochlorid zu binden.

Das Filtrat vom Bodenkörper enthielt noch 90% der gesamten HCl-Menge, so daß der Hauptteil des Polymerisationsproduktes in Form der freien Polymeren vorliegen mußte. HCl-Abspaltung des Bodenkörpers mit wäßrig-alkoholischem Kali: 1,02 g Polym.-Prod., Erw. 161°, Schmp. 165°; mit Ligroin extrahiert: Kein Diindol, 0,02 g Indol; 0,94 g rohes Triindol, Erw. 167°, Schmp. 168°; umkryst.: 0,90 g, Schmp. 169°.

30. Die angewandte Menge von **0,013 n-HCl** reicht aus, um die Hälfte des Indols in Form von Triindol-Hydrochlorid zu binden.

Die Menge der im Filtrat vom Bodenkörper enthaltenen Chlorwasserstoffsäure betrug 94% der Gesamtmenge. Die Aufarbeitung geschah wie bei Vers. 29. 0,23 g Polym.-Prod., Erw. 147°, Schmp. 154°; kein Diindol; 0,19 g rohes Triindol, Erw. 165°, Schmp. 166°; umkryst.: 0,15 g, Schmelzpunkt 169°.

D. Löslichkeiten der Hydrohalogenide des Diindols und Triindols

I. Löslichkeit des Diindol-Hydrochlorids in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration

Wegen der Umwandlung des Diindols konnten die Löslichkeits-Bestimmungen nicht durch Schütteln der Substanz mit dem Lösungsmittel bis zur Einstellung des Lösungs-Gleichgewichtes ausgeführt werden. Um ein annäherndes Bild von den relativen Löslichkeiten in Säuren verschiedener Konzentration zu gewinnen, wurden je 0,7 g Diindol-Hydrochlorid mit je 100 ccm der betreffenden Säure (im CO_2-Strom ausgekocht) 10 Minuten geschüttelt, hiernach durch Porzellanfiltertiegel abfiltriert und im Vakuum über Ätzkali bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Versuchsergebnisse sind aus Tab. V zu ersehen. Um die Frage zu prüfen, ob der große Unterschied in den Löslichkeiten bei 0,25 n-HCl und 1,5 n-HCl auch nach längerer Dauer des Versuches bestehen bleibt, wurde noch eine Reihe von Löslichkeiten in Abhängigkeit von der Zeit ausgeführt. Wie aus Tab. VI hervorgeht, bleiben die großen Differenzen zwischen den Löslichkeiten bestehen.

Tabelle V

Temp.	Mol.-Konz. HCl	Gelöstes Diindol-Hydrochlorid in 100 ccm
+20°	0,00	0,441 g
+20	0,25	0,059
+20	1,00	0,024
+20	2,00	0,014
+20	4,00	0,012
+30	0,25	0,093
+30	1,50	0,028
+30	4,00	0,011

Tabelle VI

Temp.	Mol.-Konz. HCl	Dauer in Min.	Gelöstes Diindol-Hydrochlorid in 100 ccm
+20°	0,25	10	0,059 g
+20	0,25	20	0,062
+20	0,25	40	0,069
+20	0,25	80	0,081
+20	1,50	10	0,017
+20	1,50	20	0,018
+20	1,50	60	0,022

II. Löslichkeit des Diindol-Hydrobromids in Abhängigkeit von der HBr-Konzentration

Diindol-Hydrobromid wurde analog dem Hydrochlorid in benzolischer Lösung dargestellt.

Die Löslichkeiten wurden wie beim Diindol-Hydrochlorid bestimmt. Es kamen stets 0,7 g Diindol-Hydrobromid und 100 ccm Versuchsflüssigkeit zur Anwendung. Nach 10 Minuten langem Schütteln wurde das ungelöst gebliebene Hydrobromid abfiltriert. Aus den Versuchsergebnissen (Tab. VII) geht hervor, daß die Löslichkeit des Diindol-Hydrobromids beträchtlich geringer ist als die des Hydrochlorids.

Tabelle VII

Temp.	Mol.-Konz. HBr	Gelöstes Diindol-Hydrobromid in 100 ccm
+20°	0,00	0,336 g
+20	0,25	0,020
+20	1,00	0,010

III. Löslichkeit von Triindol-Hydrochlorid in Salzsäure verschiedener Konzentration

Triindol-Hydrochlorid wurde in analoger Weise wie Diindol-Hydrochlorid, jedoch ausgehend von reinem Triindol in benzolischer Lösung dargestellt. Aus 2,5 g Triindol wurden 2,65 g Hydrochlorid erhalten.

0,4233 g Subst.: 0,1182 g Ag.

$(C_8H_7N)_3.HCl$ Ber. Cl 9,15 Gef. Cl 9,18

Durch HCl-Abspaltung wurde sofort reines Triindol (Schmelzpunkt 169°) in quantitativer Ausbeute zurückgewonnen.

Die Löslichkeits-Bestimmungen erfolgten wie bei denen des Diindol-Hydrochlorids. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. VIII aufgeführt.

Tabelle VIII

Temp.	Mol.-Konz. HBr	Gelöstes Triindol-Hydrochlorid in 100 ccm
+20°	0,00	0,0047 g
+20	0,25	0,0042
+20	1,50	0,0037

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Über die Organochromverbindungen und ihre Beziehung zur Komplexchemie des Chroms[1])

Von **Fr. Hein**

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 8. Oktober 1931)

Zunächst einige Worte über die Organometallverbindungen im allgemeinen. Diese Verbindungen, die das Metallatom in unmittelbarer Bindung an den Kohlenstoff der Alkylgruppen enthalten, Me—C, und daher auch echte Organometallverbindungen genannt werden, begegnen heutzutage wieder einem erhöhten Interesse und zwar aus verschiedenen Gründen. Einmal vom Standpunkt der Valenztheorie, weil der ungewöhnliche Bindungszustand der Metalle, die hier bis auf ganz wenige von mir aufgefundene Ausnahmen[2]) nicht in der aus der anorganischen Chemie her gewohnten Ionengestalt fungieren, neue sonst nicht beobachtbare Eigenschaften offenbart, zum andern wegen ihrer mannigfachen, auch technischen Anwendbarkeit. Es sei hier nur erinnert an das Grignardreagens und an die Organoquecksilber- und Organobleiverbindungen.

Betrachtet man die verschiedenen Metalle auf ihre Fähigkeit, Organometallverbindungen zu liefern, so erkennt man, daß in dieser Beziehung bemerkenswerte Unterschiede bestehen. Von einer ganzen Reihe sind überhaupt noch nicht derartige Derivate bekannt. In der folgenden Übersicht, die die Metalle in der üblichen Anordnung des natürlichen Systems enthält, sind diejenigen, von denen man zur Zeit echte Organoverbindungen kennt, fett bezeichnet, die anderen gewöhnlich (Tab. 1). Man sieht, daß besonders in den höheren Gruppen VI—VIII wenig Organobildner anzutreffen sind, ein Umstand, der seiner-

[1]) Dieser Aufsatz geht auf einen Vortrag zurück, den der Verfasser über das gleiche Thema vor den Chemikern der I. G.-Werke Wolfen und Bitterfeld gehalten hat.

[2]) Vgl. z. B. Z. anorg. u. allg. Chem. **141**, 161 (1924).

zeit direkt zu der Hypothese geführt hat, daß speziell in der VI. und VII. Gruppe des natürlichen Systems die Metalle überhaupt nicht Organoderivate bilden könnten (Zeltner).[1])

Tabelle 1

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Li	**Be**						
Na	**Mg**	**Al**					
K	**Ca**	Sc	Ti	V	**Cr**	**Mn**	**Fe Co Ni**
Cu	**Zn**	Ga	**Ge**	(As)			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ma	Ru Rh Pd
Ag	**Cd**	In	**Sn**	**Sb**			
Cs	**Ba**	La	Hf	Ta	W	Re	Os Ir Pt
Au	**Hg**	**Tl**	**Pb**	**Bi**			
—	Ra	Ac	Th	Po	U		

Diese Auffassung entbehrte indessen einer stichhaltigen Begründung und daher hörten die Versuche auch nicht auf, Organoverbindungen der genannten Metalle herzustellen. Die Untersuchungen schienen um so verlockender, als gerade bei dem Valenzreichtum dieser „Zwischenelemente“ [2]) Besonderheiten erwartet werden konnten. Mir war es nun vergönnt beim Chrom die Bedingungen ausfindig zu machen, die die Darstellung und Isolierung von Organochromverbindungen ermöglichten.[3])

Die Bildung basierte auf der Umsetzung von wasserfreiem Chromchlorid bzw. Chromylchlorid mit gut gekühlten Grignardlösungen. In erster Linie wurden die Phenylchromverbindungen synthetisiert und näher untersucht. Es ergab sich dabei, daß nebeneinander verschiedene Polyphenylchromsalze entstehen, die das Chrom in maximo 6wertig enthalten und daher aus dem Chromchlorid, dem Hauptausgangsmaterial, unter Disproportionierung entstehen müssen. Das Reaktionsschema ist aus Gleichung I und II zu ersehen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **77**, 394 (1908); vgl. auch Mendelejew, Grundl. d. Chemie, russ., 6. Aufl., S. 445.

[2]) Die Metalle der VI. und VII. Gruppe gehören ja insgesamt den Übergangsreihen der großen Perioden an. Vgl. Theorie des natürl. Systems von N. Bohr, Naturwissenschaften Bd. **11**, Heft 27 (1923) und Handbuch d. Physik **23**, 186 ff.

[3]) Vgl. z. B. Ber. **54**, 1905 (1921).

(I) $4\,\overset{III}{CrCl_3} + 5\,C_6H_5MgBr \rightarrow \overset{VI}{(C_6H_5)_5CrBr} + 3\,CrCl_2 + 3\,MgCl_2 + 2\,MgBr_2$

(II) $CrO_2Cl_2 + 5\,C_6H_5MgBr \rightarrow (C_6H_5)_5CrBr + 2\,Mg_2OBr_2 + MgCl_2$

Das hiernach gleichzeitig gebildete Chrom(2)chlorid reagiert mit Phenylmagnesiumbromid in entsprechender Weise weiter und liefert außer Organochromverbindungen Derivate des bis dahin unbekannten 1 wertigen Chroms, die an der sofortigen Wasserstoffentwicklung mit Wasser unter Übergang in Chrom(III)-Derivate erkannt werden können[1]) (vgl. Gleichung III und IV).

(III) $4\,CrCl_2 + 4\,C_6H_5MgBr \longrightarrow \overset{V}{(C_6H_5)_4CrCl} + 3\,\overset{I}{CrCl} + 2\,MgCl_2 + 2\,MgBr_2$

(IV) $\overset{I}{CrCl} + 2\,HOH \longrightarrow \overset{III}{Cr(OH)_2Cl} + H_2$ (neutrale Lösung, Überspringung des Cr II)

Aus dem unter Kühlung mit Eis und Säure zerlegten Reaktionsgemisch lassen sich die Organochromverbindungen nach Abblasen des Äthers mit Chloroform extrahieren. Schnelles Arbeiten und sofortige Entsäuerung der Extrakte ist dabei wesentlich. Nach Entfernung des stets reichlich gebildeten Diphenyls mittels Äthers hinterbleibt eine siegellackbraune Masse von teerartiger Konsistenz, die beim Trocknen über Schwefelsäure unter Aufblähen meist fest wird. Dieses Rohbromid genannte amorphe Produkt besteht hauptsächlich aus den genannten Polyphenylchrombromiden und ist fast gänzlich alkohollöslich. Das Verhalten der schön roten Alkohollösungen läßt erkennen, daß die genannten Bromide Salzcharakter haben. Mit Quecksilberchlorid wurde daraus seinerzeit das erste analytisch faßbare Präparat, ein Komplexsalz der Formel

$$(C_6H_5)_5CrBr.HgCl_2,$$

gefällt. Aus diesem gelang es dann auch das Pentaphenylchrombromid relativ rein herzustellen.[2])

Erhebliche Schwierigkeiten bereitete es, das Rohbromid in brauchbarem Ausmaß in seine Bestandteile zu zerlegen und insbesondere krystallisierte Substanzen daraus zu gewinnen. Weiter führte hier die Untersuchung der zunächst mit Silberoxyd hergestellten alkoholischen Lösungen der entsprechenden

[1]) Ber. 60, 749 (1927).
[2]) Ber. 52, 195 (1919).

Basen, die mit Ammonium-Reineckesalz, $NH_4[(SCN)_4Cr(NH_3)_2]$, die ersten krystallisierten Organochromverbindungen lieferten. Diese wiesen aber variable Zusammensetzungen auf und waren daher anfänglich für die Aufklärung der Verhältnisse nicht geeignet. Entscheidenden Fortschritt brachte die Feststellung, daß das Basengemisch nach Abdunsten des Alkohols durch Wasser getrennt werden kann und daß die Entbindung der Basen statt mit Silberoxyd viel vorteilhafter mit alkoholischem Kali bewerkstelligt wird. Relativ reichlich scheidet sich hierbei das Pentaphenylchromhydroxyd, $(C_6H_5)_5CrOH.4H_2O$, in schönen goldorangenen Krystallblättchen Helianthin-ähnlich ab.

In der wäßrigen Lösung befinden sich zwei weitere Basen, Tetra- und Triphenylchromhydroxyd in wechselnden Mengen, die durch ihre Salze — Anthranilate und Reineckesalze — erkannt und getrennt werden konnten.[1])

Von diesen drei Basen leiten sich im wesentlichen die Phenylchromverbindungen ab. Sehr auffallend ist, daß trotz der verschiedenen Wertigkeit des Chroms darin alle drei, ebenso wie ihre Salze, praktisch die gleiche orangerote Farbe besitzen. Als Abbau- bzw. Zersetzungsprodukte wurden daneben gelegentlich noch braunes Diphenylchromhydroxyd und grünes Phenylchromoxyd, beide vom 3 wertigen Chrom abstammend, erhalten, so daß sich im ganzen folgende Typen unterscheiden lassen:

VI	V	IV	III	III
$(C_6H_5)_5CrX$	$(C_6H_5)_4CrX$	$(C_6H_5)_3CrX$	$(C_6H_5)_2CrX$	$(C_6H_5)CrX_2$

Von diesen erscheinen besonders die mittleren bemerkenswert, da sie nach allem das Chrom 5- bzw. 4 wertig, also in Wertigkeitsstufen enthalten müssen, die sonst bei diesem Metall kaum bzw. gar nicht bekannt sind.

Es ist dann auch gelungen analog konstituierte Verbindungen mit anderen Radikalen der aromatischen Reihe aufzubauen, wie aus der folgenden Tabelle ersehen werden kann (Tab. 2).[2])

---

[1]) Ber. **54**, 2708 u. 2727 (1921).

[2]) Vgl. Ber. **57**, 899 (1924); **59**, 751 (1926); zum Teil noch unveröffentlicht.

Tabelle 2

1. Phenylreihe:

$(C_6H_5)_5\overset{VI}{C}rBr$, $(C_6H_5)_4\overset{V}{C}rCl$, $(C_6H_5)_3CrJ$, $(C_6H_5)_2CrOH$, C_6H_5CrO

2. Tolylreihe: $p\text{-}(CH_3—C_6H_4)_5CrX$, $o\text{-}(CH_3—C_6H_4)_5CrX$ (3, 4)

3. Xylylreihe: $1,3,4\text{-}[(CH_3)_2C_6H_3]_5CrX$ (4)

4. Naphthylreihe: $\alpha\text{-}(C_{10}H_7)_2CrBr$

5. p-Br-Phenylreihe:

$p\text{-}(Br—C_6H_4)_4Cr.Br$, $p\text{-}(Br—C_6H_4—C_6H_4—C_6H_4)_5CrBr$

6. m-Cl-Phenylreihe:

$m\text{-}(Cl—C_6H_4—C_6H_4)_2Cr—(C_6H_4)_1—Cr(C_6H_4C_6H_4—Cl)_2$ (2, 3)

J J

Die eigentümlichen p-Brom- und m-Chlor–Polyphenylenchromsalze entstanden in komplizierter Reaktion aus p-Brom- bzw. m-Chlor-phenylmagnesiumbromid und Chromchlorid. Von all diesen Substanzen waren aber die Phenylchromverbindungen relativ am beständigsten, obgleich auch hier die Handhabung infolge der Empfindlichkeit gegenüber Wärme, Licht, Luft, Säuren usw. mit Schwierigkeiten verknüpft war.

Die weitere Untersuchung erstreckte sich daher vor allem auf die Phenylchromverbindungen. Hier interessierte in erster Linie die nähere Charakterisierung der Basen selbst. Außer dem Pentaphenylchromhydroxyd konnte noch das Tetraphenylchromhydroxyd in Gestalt eines krystallisierten Hydrates isoliert werden, indem das auf verschiedene Weise gleichfalls gut krystallisiert erhältliche Tetraphenylchromjodid vorsichtig mit Silberoxyd umgesetzt wurde.[1]) In Krystallform, Farbe und Schmelzpunkt (104—105°) gleicht es fast vollkommen der Pentabase, nur ist es zum Unterschied von dieser ebenso wie das Triphenylchromhydroxyd leicht wasserlöslich. Alle drei Basen sind einsäurig, wie aus der folgenden Gegenüberstellung zu ersehen ist:

$[(C_6H_5)_5Cr(OH_2)_2]OH.2H_2O$, $[(C_6H_5)_4Cr(OH_2)_2]OH.H_2O$,
$[(C_6H_5)_3Cr(OH_2)_n].OH$

Ihre Stärke mußte beträchtlich sein, da sie Schwermetallbasen, wie z. B. Silberoxyd aus Silbernitrat fällten,

[1]) Ber. 57, 8 (1924).

Ammoniak aus Ammonsalzen verdrängten und mit Indikatoren starke Basenreaktionen ergaben. Dies wurde vollauf durch Leitfähigkeitsuntersuchungen bestätigt, die in Wasser und mit Rücksicht auf die Schwerlöslichkeit der Pentabase auch in Methylalkohol durchgeführt wurden und zeigten, daß die Stärke dieser Basen z. T. sogar an die der Ätzalkalien heranreicht ($(C_6H_5)_3CrOH$), wenn man die Unterschiede der Ionenbeweglichkeiten mit in Rechnung setzt[1]) (Fig. 1a, 1b). Die Tatsache,

Molares Leitvermögen der Polyphenylchromhydroxyde bei 25°

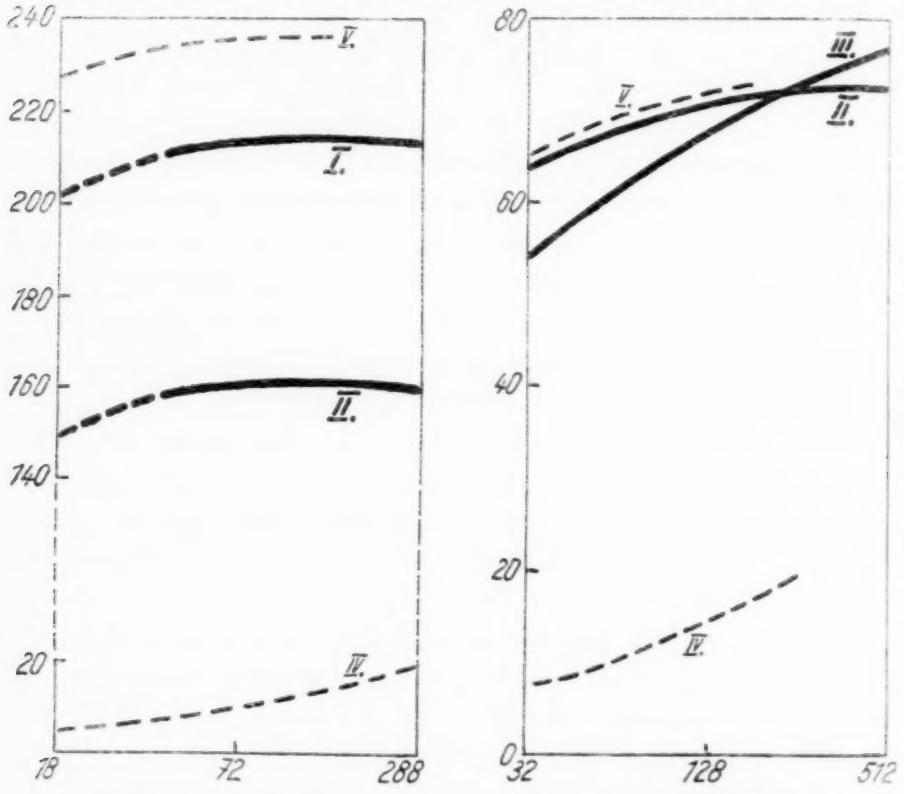


Fig. 1a: in Wasser
I. Triphenylchromhydroxyd
II. Tetraphenylchromhydroxyd

Fig. 1b: in Methylalkohol
III. Pentaphenylchromhydroxyd
IV. Ammoniumhydroxyd
V. Natriumhydroxyd

daß sich von den höheren Wertigkeitsstufen des Chroms so starke Basen ableiten, erscheint besonders interessant im Hinblick auf die Säurenatur der anorganischen Hydroxylderivate des 6 wertigen Chroms. Man vergleiche z. B. $(C_6H_5)_5Cr.OH$

[1]) Z. anorg. u. allg. Chem. **145**, 95 (1925).

und $CrO_2(OH)_2$. Es folgt daraus unter anderem im Einklang mit der Kosselschen Theorie, daß vorzugsweise die hohe Aufladung des Chroms in der heteropolaren CrO_4H_2 deren Säurecharakter bedingt, während im $(C_6H_5)_5Cr.OH$ 5 Valenzelektronen des Chroms homöopolar beansprucht sind und somit das eine OH'-Ion nur einer relativ schwachen Feldwirkung unterliegt.

Das Krystallwasser der Basen ist verschieden fest gebunden und läßt sich stufenweise herausnehmen.[1]) Sehr schön ist dieser Vorgang beim Pentaphenylchromhydroxyd zu beobachten. Über Calciumchlorid tritt nach Abgabe von 2 Mol. Wasser praktisch Gewichtskonstanz ein, Phosphorpentoxyd dagegen entzieht das gesamte Hydratwasser (Gleichung V). Gleichzeitig geht die leuchtend goldorangerote Farbe in Tiefolivbraun über. Gibt man dann wieder Wasser hinzu, tritt alsbald Hydratation unter Rückgewinnung der schönen Ursprungsfarbe ein.

$$\text{(V)}\quad \underset{\text{orangerot}}{[(C_6H_5)_5Cr(OH_2)_2]OH}.2\,H_2O \underset{H_2O}{\overset{P_2O_5}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{braun}}{(C_6H_5)_5CrOH} + 4\,H_2O$$

In der Farbänderung kommt ein Konstitutionswechsel zum Ausdruck; das tiefbraune Produkt ist eine Anhydrobase und besitzt dementsprechend keine eigentlichen Baseneigenschaften mehr. Unter anderem ist das Anhydrid im Gegensatz zum Hydrat glatt chloroformlöslich und weiterhin viel instabiler.

Eine sehr eigentümliche Erscheinung, die so recht den Wert des Studiums der Organometallverbindungen für Valenzprobleme offenbart, wurde bei der Untersuchung der Salzbildung des Pentaphenylchromhydroxyds festgestellt. Es zeigte sich nämlich bei der Umsetzung der Base mit Säuren bzw. Metallsalzen, daß statt der erwarteten Pentaphenylchromsalze überwiegend Tetraphenylchromsalze gebildet werden.[2]) Der Vorgang scheint bei stärkeren Säuren besonders bevorzugt zu sein, doch sind sicherlich auch sterische Momente maßgebend. Von verschiedenen Säuren konnten sowohl Penta- wie auch Tetraphenylchromsalze hergestellt werden. Erwähnt seien z. B. die Anthranilate:

$$(C_6H_5)_5Cr.H(O_2CC_6H_4NH_2)_2 \text{ u. } (C_6H_5)_4Cr.H(O_2C.C_6H_4.NH_2)_2$$

Die 5. eliminierte Phenylgruppe ging dabei, sofern nur

[1]) Vgl. auch die Tensionsmessungen, Z. phys. Chem. **A, 156**, 81 (1931).
[2]) Vgl. z. B. Ber. **61**, 730 (1928).

genügend Wasser zugegen war, auch bei völligem Sauerstoffausschluß quantitativ in Phenol über. Die Reaktion läßt sich folgendermaßen formulieren:

$$(C_6H_5)_3.CrOH + HX(MeX) \longrightarrow (C_6H_5)_4CrX + C_6H_5OH + (H)$$

Das Tetraphenylchromsalz konnte ebenso wie das Phenol quantitativ der Theorie entsprechend gefaßt werden und nur bei Umsetzung der Anhydrobase in gänzlich wasserfreien Medien mit gleichfalls wasserfreien Metallsalzen wie z. B. Zinkjodid wurde weniger (etwa die Hälfte) Phenol gefunden.[1])

Der Gleichung zufolge mußte bei der Umsetzung Wasserstoff verfügbar werden, doch eine Gasentwicklung wurde nie beobachtet. Der Schluß, daß demnach der Wasserstoff irgendwie am Tetraphenylchromsalz haften geblieben sei, wurde dadurch bestätigt, daß die Salze Methylenblau zur Leukobase zu reduzieren vermochten. Belichtung beförderte diesen Vorgang. Weiterhin wurde festgestellt, daß auch bei vorsichtigem Erwärmen im Hochvakuum der Wasserstoff in nachweisbarem Maße als Gas abgegeben wird.[2])

$$(C_6H_5)_4Cr\begin{matrix}X\\H\end{matrix} \underset{\text{Pd—H}}{\overset{\text{Methylenblau, Hitze}}{\rightleftharpoons}} (C_6H_5)_4CrX + \text{Leukomethylenblau bzw. } H_2/2$$

Merkwürdigerweise unterscheiden sich die dehydrierten Präparate — wegen der großen Empfindlichkeit der Organochromverbindungen und der eigentümlichen vermutlich z. T. osmotischen[3]) Bindung des Wasserstoffs konnte der Entzug nur bis zu einem gewissen Grade (etwa 20%) durchgeführt werden — praktisch gar nicht von den wasserstoffhaltigen Tetraphenylchromsalzen. Eine derartig geringe Eigenschaftsbeeinflussung kennt man nur von den legierungsartigen Hydriden (z. B. PdnH) und wir sind daher geneigt, die Bindung des Wasserstoffs ähnlich zu formulieren: $(C_6H_5)_4Cr\begin{matrix}X\\H\end{matrix}$.[4]) Wir waren dann noch in der Lage, den dehydrierten Präparaten den Wasserstoff

[1]) Ber. 62, 1151 (1929). [2]) Noch unveröffentlicht.

[3]) Vgl. z. B. G. F. Hüttig, Fortschritte der Chemie, Physik u. physikalischen Chemie 18, Heft 1 (1924).

[4]) Dies stellt für die Übergangsmetalle der großen Perioden einen ganz neuen Verbindungstyp dar. Kürzlich wurde von W. Hieber u. F. Leutert (Naturw. 19, 360) ein weiteres Beispiel im Eisencarbonylwasserstoff gefunden.

mittels Überträger (Palladium) wieder anzufügen und fanden dabei, daß die Aufnahme quantitativ dem Entzug entsprach. Außerdem bestätigte sich bei dieser Gelegenheit eine schon bei der Methylenblau-Einwirkung gemachte frühere Beobachtung, daß nämlich bereits die Isolierung der Tetraphenylchromsalze mit einem gewissen Wasserstoffverlust (etwa 10 %) verbunden ist.[1])

Die bisher behandelten Organochromverbindungen gehörten dem sogenannten gemischten Typ an, das sind die partiell alkylierten Organometalle, in denen noch ein bzw. mehrere Valenzen der Metalle durch Säurereste bzw. Hydroxylgruppen abgesättigt sind. Eine Möglichkeit zur Darstellung typischer Phenylchrome, in welchen alle beanspruchten Valenzen des Metalles durch Phenylgruppen saturiert sind, bot sich nun in der Elektrolyse der Tetra- und Triphenylchromsalze. Speziell die haltbaren Jodide eigneten sich dazu. Schwierigkeiten bereitete nur die Unbeständigkeit der angestrebten Organochromverbindungen. Arbeiten bei tiefer Temperatur in flüssigem Ammoniak unter Verwendung eines Diaphragmas führte aber zum Ziel und es wurden so unter Einhaltung sonstiger geeigneter Vorsichtsmaßregeln, wie Luft- und Feuchtigkeitsausschluß, sowohl das Tetraphenylchrom $(C_6H_5)_4Cr$ wie auch das Triphenylchrom $(C_6H_5)_3Cr$ hergestellt.[2]) Beide waren orange- bis kupferfarbig; sie lösten sich in Pyridin monomolar, gingen aber mit Quecksilber im Gegensatz zu den Tetraäthylammoniumradikalen, die in analoger Weise präpariert werden können, keine Amalgame ein.

Gegen Sauerstoff zeigten sie sich sehr empfindlich, geradezu überraschend war aber ihr Verhalten zu Wasser und Alkohol, mit denen sie sich sofort unter quantitativer Bildung der entsprechenden Basen: $(C_6H_5)_4Cr + HOH \longrightarrow (C_6H_5)_4Cr.OH$ umsetzten. Da Wasserstoffentwicklung nicht zu beobachten war, ist eine analoge Fixierung desselben wie in den Tetraphenylchromsalzen anzunehmen.

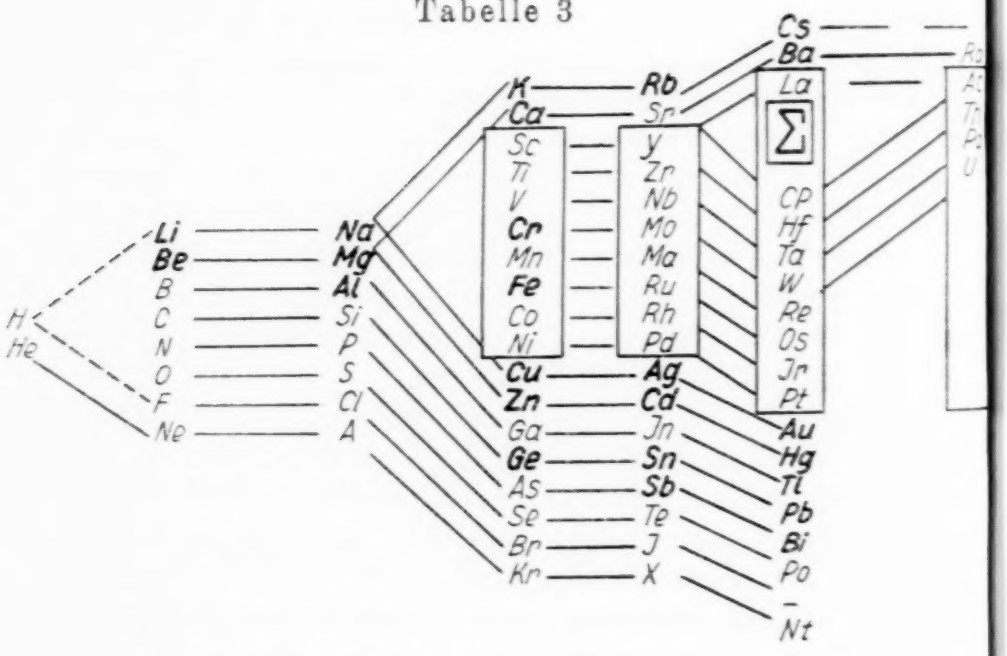
Das gesamte Verhalten des Tetra- und Triphenylchroms, insbesondere ihre prompte Reaktion mit Wasser usw. steht im ausgesprochenen Gegensatz zu den Eigenschaften ähnlich zu-

[1]) Ber. **62**, 1156 (1929) [2]) Ber. **59**, 362 (1926); **61**, 2255 (1928).

sammengesetzter Verbindungen wie etwa des Tetraphenylbleis oder Triphenylwismuts und läßt erkennen, daß sie nicht zu den sogenannten typischen Metallalkylen gehören, sondern regelrechte Radikale sind. Nicht einmal solche Verbindungen wie das Triäthylblei, das in analoger Weise durch Elektrolyse z. B. des Triäthylbleihydroxyds gewonnen werden kann, zeigen einen derartigen Charakter. Das Tetra- und Triphenylchrom sind insofern die ersten Vertreter einer besonderen Gruppe von Organometallverbindungen.

Nach einer von A. v. Grosse[1]) entwickelten Theorie sind solche Radikalorganometalle nur bei den Übergangsmetallen der großen Perioden zu erwarten, die an sich wenig Neigung zeigen Organoverbindungen zu bilden. Man vergleiche die Darstellung des natürlichen Systems nach Bohr-Thomsen, wo die genannten Elemente eingerahmt und die Organoderivate liefernden Metalle wieder fett bezeichnet sind (Tab. 3).

Tabelle 3



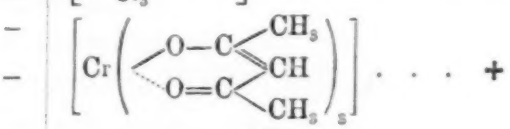
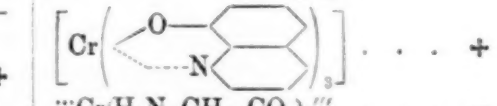
Das bedeutet, daß die betreffenden Erscheinungen — Mangel an Organoderivaten und Radikalcharakter der scheinbar typischen Elementalkyle — mit den Eigentümlichkeiten des Atombaus jener Metalle zusammenhängen; wesentlich erscheint

[1]) Z. anorg. u. allg. Chem. **152**, 133 (1926); Ber. **59**, 2647 (1926).

hierbei, daß die Valenzelektronen verschiedenen Schalen angehören (Chrom z. B. 3. und 4. Hauptquantengruppe) und demgemäß differenten Energiestufen entsprechen.

Soweit der allgemeine Überblick über die Organochromverbindungen selbst. Die jetzt noch zu besprechende Beziehung zur Komplexchemie des Chroms betrifft die Abhängigkeit der Bildung jener Verbindungen von der Konstitution der zur Reaktion benutzten Komplexsalze. Diesbezügliche Versuche waren bisher bei keinem Metall durchführbar und erst die Auffindung der Organochromderivate bot die Gelegenheit, derartigen Zusammenhängen nachzugehen, da einerseits Chromkomplexsalze in großer Auswahl zur Verfügung standen, andererseits die Existenz der leicht erkennbaren Organoderivate erwiesen war.

Tabelle 4

A. Komplexkationen:[1]	
$[Cr(NH_3)_6]Br_3$	–
$[Cr(NH_3)_6]Cl_3 . H_2O$	–
$[Cr(en)_3]J_3$	–
$[Cr(en)_3]Br_3$	–
$[Cr(en)_3]Cl_3 . 3^1/_3\, H_2O$	–
$[Cr(OH_2)_6]Cl_3$	–
$[Cr(OH_2)_6](O_2C.CH_3)_3$	–
$\left[Cr^{(NH_3)_5}_{Cl}\right]Cl_2$	–
$\left[Cr^{(en)_2}_{Cl_2}\right]Cl$	–
$\left[Cr^{(OH_2)_4}_{Cl_2}\right]Cl . 2\,H_2O$	+
$\left[Cr_2{}^{(O_2C.CH_3)_6}_{(OH_2)_2}\right](O_2C.CH_3)_3 . H_2O$	+
B. Komplexanionen	
$K_3[Cr(C_2O_4)_3]$	–
$(NH_4)_3[Cr(O_2C_6H_4)_3]$	–
$\left[\begin{matrix}(KCl)_2\\H_2O\end{matrix} CrCl_3\right]$	+
C. Nichtelektrolyte:	
$\left[Cr^{(NH_3)_3}_{Cl_3}\right]$	+
$\left[Cr^{Py_3}_{Cl_3}\right]$	+
$\left[Cr^{Py_3}_{Br_3}\right]$	+
$\left[Cr^{Py_3}_{F_3}\right]$	–
$\left[Cr^{(HOC_2H_5)_3}_{Cl_3}\right]$	+
$\left[Cr^{(SCN_2H_4)_3}_{Cl_3}\right]$	+
	+
	+
$'''Cr(H_2N.CH_2.CO_2)_3'''$	–
$'''Cr(H_2N.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vdots}{C}}H.CO_2)_3'''$	–
$[(OC_6H_4.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vdots}{C}}=O)_3Cr]$	–
D. Gewöhnliche Chromsalze:	
$CrCl_3$	+
$CrBr_3$	+
CrF_3	–
$CrCl_2$	+
$Cr(O_2C.CH_3)_2$	+
$Cr_2(SO_4)_3$	–

[1]) (en) bedeutet $H_2N.CH_2.CH_2.NH_2$, Py = Pyridin.

Unsere Untersuchungen erstreckten sich auf Komplexsalze, in denen das Chrom einmal Zentralatom des Kations, zum andern des Anions war, und schließlich auf komplexe Nichtelektrolyte, unter welchen sich auch typische Innerkomplexsalze befinden (Tab. 4). Die Fälle, wo das betreffende Komplexsalz mit Phenylmagnesiumbromid unter Bildung von Polyphenylchromsalzen reagierte, sind durch ein Kreuz gekennzeichnet.[1])

Aus dem Vergleich folgt als offensichtliche Regel, daß die komplexen Elektrolyte im allgemeinen keine Organochromderivate bilden können, während die Nichtelektrolyte bis auf bestimmte Fälle dazu befähigt sind.

Die Erklärung hierfür ergibt sich bei Betrachtung der Nichtelektrolyte. In diesen sind sämtliche Säurereste direkt oder nicht ionogen, d. h. vorzugsweise homöopolar an das Chrom gebunden und das scheint die wesentliche Vorbedingung für den Ersatz durch Organogruppen zu sein. In einer gewissen Weise ist das auch verständlich: Die Organoreste sind eo ipso mit homöopolaren Bindungen ausgestattet und benötigen normalerweise[2]) anscheinend die Präformierung dieses Valenzzustandes auch am Metallatom, bevor sie sich mit ihm verketten können. In den kationischen Komplexen vom Typ $[CrAm_6]X_3$ sind alle Säurereste ionogen gebunden, was nach obigem ihre völlige Passivität erklärlich macht. Erstaunlich ist es, wie inert sich auch die komplex fixierten Ammoniak- und Wassermoleküle in diesen Fällen zum Grignardreagens verhalten. Das hat wohl dieselbe Ursache wie die Reaktionslosigkeit der Komplexe vom Pentammin- $\left[\begin{matrix}X\\CrAm_5\end{matrix}\right]X_2$ und Tetrammintyp $\left[\begin{matrix}X_2\\CrAm_4\end{matrix}\right]X$, die trotz Vorhandenseins eines bzw. zweier homöopolar gebundener Säurereste keine Phenylchromverbindungen liefern: Das gesamte komplexe Ion wird durch seine Ladung geschützt. Ebenso liegt es bei den Komplexanionen, obwohl hier bis sechs Säurereste gleichzeitig direkt

[1]) Z. Teil noch unveröffentlicht.

[2]) Bis auf die von mir untersuchten Fälle der Alkalimetallalkyle, a. a. O.

gebunden sein können. Die Aufladung vereitelt den Zugriff des Grignardreagenses.

Die Ausnahmen erklären sich wahrscheinlich so, daß entweder Umlagerungen in Nichtelektrolyte erfolgen

$$\left(\text{z. B. } \left[\text{Cr}\begin{matrix}\text{Cl}_2\\(\text{OH}_2)_4\end{matrix}\right]\text{Cl}\cdot 2\,\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \left[\text{Cr}\begin{matrix}\text{Cl}_3\\(\text{OH}_2)_3\end{matrix}\right]\cdot 3\,\text{H}_2\text{O}\right)$$

bzw. keine eigentlichen Komplexe vorliegen ($2\,\text{KCl}.\text{CrCl}_3.\text{H}_2\text{O}$) oder im Fall von nichtelektrolytischer Struktur dadurch, daß die Bildung von Phenylchromderivaten durch Vorliegen zu hoher Atomaffinität bzw. durch Folgereaktionen verhindert bzw. verschleiert wird.

Sehr interessant sind die Verhältnisse bei den Innerkomplexsalzen, die der Theorie nach durchweg Organochromverbindungen liefern sollten. Chromazetylazetonat tut das so prompt und leicht wie keine andere Chromverbindung, Chromglycin und -alanin dagegen gar nicht. Es offenbart sich in Übereinstimmung mit dem sonstigen Verhalten (Unlöslichkeit in indifferenten Medien, schwere Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit), daß die letzteren gar keine eigentlichen Innerkomplexsalze sind, sondern nach allem eine offene Struktur haben: $'''\text{Cr}(\text{NH}_2.\text{CH}_2.\text{COO})_3'''$ und dementsprechend eine Art Ionengitter bilden müssen, indem die Säurereste des einen Komplexes durch Chromionen der Nachbarkomplexe neutralisiert werden.[1])

Ähnlich passiv verhalten sich auch die Komplexe aus aromatischen o-Oxyketonen wie o-Oxyacetophenon, 1-Oxyanthrachinon und Alizarin — also auch typische Farblacke —, denn diese alle liefern mit Phenylmagnesiumbromid keine Phenylchromverbindungen.

Überträgt man diese Resultate schließlich auf die gewöhnlichen Chromsalze, so ergibt sich, daß die reaktionsfähigen wie Chrom(3)chlorid, Chrom(3)bromid, Chrom(2)chlorid usw. auch homöopolar konstiuiert sein müssen, während dem inerten Chrom(3)fluorid und Chrom(3)sulfat heteropolarer Bau zuzuschreiben ist. Ähnliche Verhältnisse fanden sich dann auch beim Blei, wo das Chlorid reagiert, das Fluorid aber keine Umsetzungen mit Grignardreagens eingeht.

---

[1]) Vgl. hierzu die Theorie der Betaine von P. Pfeiffer, Ber. 55, 1762 (1922).

Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

Zur Kenntnis der aromatischen Diazoverbindungen

(III. Mitteilung)

Von **Hans Th. Bucherer** und **Alfred Fröhlich**

(Eingegangen am 1. Oktober 1931)

Allgemeiner Teil

A. Untersuchungen über die Umwandlungsprodukte der Diazooxyverbindung aus diazotiertem p-Nitranilin und 2,1-Naphtholsulfonsäure (leichtlösliches Gelb I und schwerlösliches Gelb II)[1]

Bucherer und Tama fanden[2]), daß, je nachdem ob 2,1-Naphtholsulfonsäure und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in stark saurer, schwach saurer, neutraler, schwach alkalischer oder stark alkalischer Lösung vereinigt werden, verschiedene Produkte entstehen, von denen nur das Pararot und das p-Nitrobenzol–Diazoniumnaphtholsulfonat, ein Isomeres des Diazooxykörpers, bisher bekannt waren.

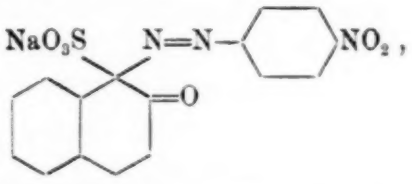
Wird dieses Diazoniumsalz in sodaalkalische R-Salzlösung eingegossen, so tritt sofort eine Kupplung zum roten R-Salz–Azofarbstoff ein. Dabei reagiert also das Diazoniumsulfonat genau so, wie z. B. das gewöhnliche Diazoniumchlorid.

Nebenher entsteht etwas von der Diazooxyverbindung. Mit Natriumbicarbonat geht das Diazoniumsulfonat in eine echte Diazooxyverbindung vom Typus $R.O.N_2.R'$ über. Wird diese bicarbonatische Lösung der Diazooxyverbindung in sodaalkalische R-Salzlösung eingetragen, so treten zwei Reaktionen

[1]) Vgl. Bucherer u. Tama, dies. Journ. [2] **127**, 53ff. (1930).
[2]) A. a. O.

nebeneinander ein: Ein Teil der Diazooxyverbindung kuppelt mit dem R-Salz zum roten Azofarbstoff, der andere Teil wird durch die Soda allmählich in das Natriumsalz der 1,2-Naphtholsulfonsäure und p-Nitrobenzol–Antidiazotat gespalten. Wird dieses Reaktionsgemisch sofort auf Fließpapier gegossen, so zeigt der Aufguß einen deutlichen roten Kern (von ausgeschiedenem Azofarbstoff) mit einem schwach rosa gefärbten Auslauf. Die Farbe des Auslaufes nimmt zu und nähert sich allmählich dem kräftigen Rot des Kerns. Wird der Auslauf mit Salzsäure überstrichen, so schlägt er sofort stark nach Rot um (Pararot). Der Auslauf enthält also anfänglich auch noch von der langsam kuppelnden Diazooxyverbindung.

Dieser Diazooxyverbindung sprechen Rowe und Mitarbeiter[1]) folgende Formel:



also sozusagen die „Ketoform" der Buchererschen Formel $R.O.N_2.R'$ zu. Die eben angeführten Kupplungsreaktionen sprechen aber wohl gegen die Auffassung von Rowe und für die von Bucherer vorgeschlagene Formulierung.

Wird die bicarbonatische Lösung des Diazooxykörpers in überschüssige Natronlauge eingetragen, so entsteht eine tief violette Färbung, die beim Stehen mit starkem Alkali innerhalb weniger Minuten (schwächeres Alkali erfordert längere Zeit) über eine braunrote Mischfarbe in Gelb übergeht (Gelb I). Aber auch schon durch Soda wird die Diazooxyverbindung allmählich in Gelb I übergeführt.[2]) Andererseits stellt sich zwischen der Diazooxyverbindung und der 2,1-Säure + Antidiazotat in sodaalkalischer Lösung ein chemisches Gleichgewicht ein: Diazooxyverbindung $\rightleftharpoons$ 2,1-Säure + Antidiazotat. Bucherer und Möhlau[2]) haben nun versucht, die Diazooxyverbindung im Sinne jener Gleichung aus 2,1-Naphtholsulfonsäure und Antidiazotat zu gewinnen. Dabei wird aber, wie

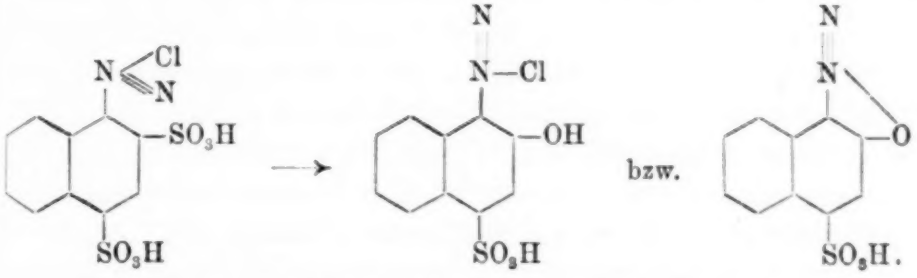
[1]) Journ. Chem. Soc. **45**, 691 (1926).
[2]) Dies. Journ. [2] **131**, 251 (1931).

oben bemerkt, die jeweils gebildete Diazooxyverbindung durch die Soda langsam in Gelb I übergeführt. Sie ließen 2,1-Naphtholsulfonsäure + Antidiazotat in verschiedenen Medien und bei verschiedenen Temperaturen aufeinander einwirken. Diese Versuche wurden von uns fortgesetzt, und wir konnten dabei feststellen, daß die besten Ausbeuten an Gelb I beim Arbeiten in bicarbonatischem Medium und bei Zimmertemperatur zu erzielen waren; es bildeten sich unter diesen Bedingungen am wenigsten harzige Nebenprodukte und Pararot. Da jedoch das dem Antidiazotat entstammende NaOH im bicarbonatischen Medium zur Entstehung von schädlicher Soda Veranlassung gibt, so stellten wir einen weiteren Versuch derart an, daß wir zwar Antidiazotat und 2,1-Säure in bicarbonatischer Lösung vereinigten, aber obendrein während der ganzen Dauer des Versuchs Kohlensäure einleiteten, um die Entstehung von Soda durch das freiwerdende NaOH des Antidiazotats zu verhindern. Parallel mit diesem Versuch setzten wir noch einen zweiten an, indem wir Antidiazotat und 2,1-Säure (Na-Salz) in wäßriger Lösung ohne jeden Zusatz von Bicarbonat zusammengaben und ebenfalls Kohlensäure einleiteten. In beiden Fällen bildete sich ausschließlich Pararot, wobei die Reaktion in 12 Tagen beendet war. Die Diazooxyverbindung konnte in beiden Fällen während des Reaktionsverlaufes nachgewiesen werden. Einen genaueren Einblick in diesen etwas verwickelten Reaktionsmechanismus gewährten uns die auf S. 93ff. beschriebenen Versuche, die zunächst die Entstehung der Diazooxyverbindung verständlich machen. Aus diesen Versuchen geht unter anderem hervor, daß die Kohlensäure das p-Nitrobenzolantidiazotat zur Synform isomerisiert. Diese reagiert nun mit der 2,1-Säure unter Bildung der Diazooxyverbindung, die sich ihrerseits im kohlensauren Medium in Pararot umwandelt. Es geht also aus diesen letzten Versuchen hervor, daß eine bestimmte Sodaalkalität erforderlich ist, um die Reaktion über den Diazooxykörper und die noch unbekannte, äußerst unbeständige, mit Alkalien nach Violett umschlagende Zwischenstufe schließlich zum Gelb I zu lenken und die Entstehung von Pararot zu verhindern.

Bei der Umwandlung der Diazooxyverbindung in das Gelb I (durch Alkalien) stellt letzteres den ersten faßbaren und

analysenrein zu erhaltenden Körper dar. Bereits Bucherer und Tama[1]) haben festgestellt, daß dieser Körper durch verdünnte Salzsäure in das Gelb II übergeführt wird. Wir konnten denselben Übergang auch durch verdünnte NaOH bewirken. Diese Umwandlung vollzieht sich aber besser in saurem Medium, und zwar geht sie unter Abspaltung von Schwefeldioxyd vor sich. Die Tendenz des Gelb I, Schwefeldioxyd in ätzalkalischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur abzuspalten, geht soweit, daß eine völlige Verhinderung dieser Reaktion bei der Darstellung des Gelb I aus der Diazooxyverbindung nicht erzielt werden konnte. Sowohl aus der alkalischen als auch aus der alkoholischen Mutterlauge vom Umkrystallisieren des Gelb I ließ sich mit Mineralsäuren oder mit Essigsäure ein gelbes, harziges Produkt fällen, das sich bei der näheren Untersuchung als unreines Gelb II erwies.

Die leichte Abspaltbarkeit der Sulfogruppe in 1-Stellung in Form von Schwefeldioxyd erinnert an die bekannte Reaktion, wonach es gelingt, einen Ersatz der Sulfogruppe durch die Hydroxylgruppe herbeizuführen bei der orthoständigen Sulfogruppe der diazotierten 1,2,4-Naphthylamindisulfonsäure:



Bei der 2,1-Naphtholsulfonsäure selbst tritt durch Erhitzen mit Mineralsäuren eine Abspaltung der Sulfogruppe in Form von Schwefelsäure ein.[2]) Eine solche Abspaltung erfolgt aber unter bestimmten Bedingungen sehr leicht, ja sogar unter Umständen augenblicklich und bei gewöhnlicher Temperatur. Auf ihr gründet sich z. B. die Pararotbildung durch Kupplung einer sodaalkalischen, besser bicarbonatischen Lösung der 2,1-Säure mit Diazoniumchloridlösung

[1]) A. a. O., S. 73 ff.
[2]) Vgl. Bucherer u. Möhlau, a. a. O., S. 245.

und darauffolgendes Ansäuern der Diazooxyverbindung mit Salzsäure.

Das Gelb II, mit dessen Untersuchung wir uns eingehender beschäftigten, läßt sich benzoylieren, verestern und, ohne sonstige Veränderung, an der Nitrogruppe reduzieren. Insbesondere dieses Verhalten gegen Reduktionsmittel liefert einen Beweis dafür, daß im Gelb II kein normal konfigurierter Azofarbstoff vorliegen kann; denn ein solcher müßte bei der Reduktion auch an der Azogruppe angreifbar sein und in seine Komponenten zerfallen. Anscheinend wird aber dabei lediglich die Nitrogruppe angegriffen, wie aus der Elementaranalyse hervorgeht.[1])

Zur Aufspaltung des Moleküls bedienten wir uns verschiedener Reagenzien, und zwar verwendeten wir zu diesem Zweck das Gelb II, da das Gelb I bei der Säure- und Alkaliabspaltung ohnehin in das Gelb II übergeht. Das Gelb II wurde, sowohl als solches als auch nach der Reduktion, der Aufspaltung unterworfen. Als erstes Spaltmittel versuchten wir 10 prozent. Salzsäure und ließen diese im Einschmelzrohr bei 150° einwirken. Elementaranalyse und Reaktionen ergaben, daß diese Operation eine Decarboxylierung bewirkte, für die vor allem die Unlöslichkeit des Körpers in Soda spricht; auch in Wasser ist er unlöslich. Seine Unlöslichkeit in NaOH-Lauge deutet darauf hin, daß auch keine phenolische Hydroxylgruppe mehr vorhanden ist. Durch Reduktion läßt er sich in denselben Spaltkörper überführen, der auch aus reduziertem Gelb II und Salzsäure erhalten wird.

Um eine tiefergreifende Aufspaltung des Moleküls herbeizuführen, wurde mit verdünnter Natronlauge im Rohr auf 150° erhitzt. Bei diesem Versuch trat aber eine derart weitgehende Zertrümmerung des Moleküls ein, daß sich die einzelnen Spaltstücke, die in ihrer Gesamtheit als Schmiere vorlagen, nicht mehr alle isolieren oder erkennen ließen. Vor allem blieb es nach dieser Reaktion unklar, was mit dem ursprünglichen Naphthalinkern geschehen war.

Wir versuchten nun, den Körper mit konzentrierter Kalilauge am absteigenden Kühler aufzuspalten. Unter diesen Be-

[1]) Nach der Angabe von Rowe u. Mitarbeitern wird außer der Nitrogruppe noch eine Doppelbindung im Phthalazinkern reduziert.

dingungen nahm die Reaktion einen erfreulicheren Verlauf und lieferte folgende bemerkenswerte Ergebnisse. Der ursprüngliche Naphthalinkern wurde glatt zu Phthalsäure oxydiert; dabei wurde die Oxydationswirkung des Ätzkalis anscheinend durch die der Nitrogruppe, die ihrerseits dabei reduziert wurde, unterstützt. Nicht unerwähnt möge die Beobachtung bleiben, daß die erste Reduktionsstufe des Nitrobenzols, das Azobenzol, erst dann auftritt, wenn die Kalilauge ihre höchste Konzentration erreicht hat.

Auffallenderweise entweicht bei dieser Operation eines der drei Stickstoffatome als freier Stickstoff. Wie der nachfolgende Versuch zeigt, kann dies nur das Stickstoffatom der Azogruppe, und zwar das am Benzolkern sitzende sein.

Es wurde auch das reduzierte Gelb II, wie vorher das Nitro-Gelb II, der Spaltung mit Kali am Rückflußkühler unterworfen. Auffallenderweise konnte diesmal eine Aufspaltung des Moleküls erst bei Anwendung von 80 prozent. Kalilauge herbeigeführt werden. Es besitzt also das reduzierte Gelb II eine bedeutend größere Widerstandsfähigkeit gegen Laugen als das Nitro-Gelb II. Die im Kolben zurückbleibende Schmelze zeigte den Geruch nach Ammoniak und schäumte beim Ansäuern infolge Kohlensäuregehaltes sehr stark auf (vermutlich stammt die Kohlensäure aus der Carboxylgruppe des reduzierten Gelb II). Wie bei der analogen Spaltung des Nitro-Gelb II konnte auch in diesem Falle aus der Schmelze Phthalsäure isoliert werden. In der Vorlage krystallisierte aus dem Destillat p-Phenylendiamin aus. Dagegen wurde Stickstoff als solcher nicht in Freiheit gesetzt.

In beiden Fällen, sowohl bei Anwendung von Nitro-Gelb II als auch von reduziertem Gelb II, wird in der Alkalischmelze Ammoniak abgespalten. Es ist anzunehmen, daß in beiden Fällen dasselbe Stickstoffatom in Ammoniak übergeführt wird, und zwar das äußere Stickstoffatom der ursprünglichen Diazoverbindung, während das am Benzolkern sitzende Stickstoffatom im ersteren Falle als solches aus dem Gelb II entweicht, im letzteren Falle bei der Bildung von p-Phenylendiamin am Kern verbleibt.

Diese vorläufigen Ergebnisse gestatten jedoch nicht, sich mit Bestimmtheit für eines der von den englischen Forschern

auf Grund ihrer sehr interessanten und schönen Untersuchungen aufgestellten Reaktionsschemata oder für eine andere Formulierung zu entscheiden.

B. Verhalten der Syn- und Antidiazoverbindungen in verschiedenen Medien bei Ausschluß kongosaurer Reaktion

Die auf Seite 73 erwähnte Möglichkeit, aus Nitrosamin und 2,1-Naphtholsulfonsäure im bicarbonatischen Medium die Diazooxyverbindung herzustellen, nötigte zur Untersuchung der Frage, wie sich das Nitrosamin selbst gegen Natriumbicarbonat bzw. Natriumbicarbonat + Kohlensäure verhält, da aus dem auf S. 74 erwähnten Versuch hervorgeht, daß Kohlensäure den Reaktionsverlauf in überraschender Weise beeinflußt.

Unsere Untersuchungen über das Verhalten der Diazoniumverbindungen in schwachsaurem Medium führten zu dem Ergebnis, daß unter gewissen Bedingungen der Reaktionsverlauf sich in eigenartigen, bisher nicht bekannten Bahnen bewegt. In schwachsauren Medien, wie Kohlensäure oder Borsäure, im beschränkten Maße auch salpetrige Säure[1]) oder sehr stark verdünnte Essigsäure oder sehr stark verdünnte Oxalsäure, zeigen die Diazoniumverbindungen der Nitraniline eine auffallende Unbeständigkeit. Bei der Einwirkung von Kohlensäure oder Natriumbicarbonat oder Kohlensäure + Natriumbicarbonat auf die wäßrige Lösung des Antidiazotats aus p-Nitranilin entsteht neben abgespaltener salpetriger Säure eine reichliche Menge der Diazoaminoverbindung

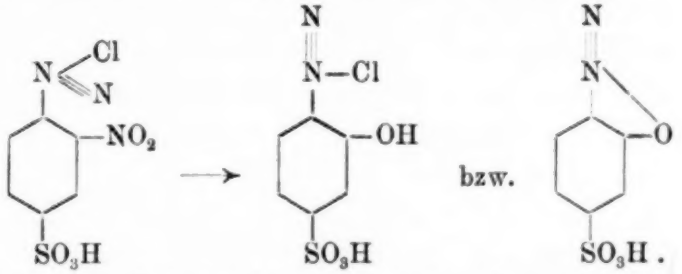
$$O_2N.C_6H_4.N = N.NH.C_6H_4.NO_2.$$

Gleichzeitig findet eine Isomerisierung des Antidiazotats zur Synform statt. Die Synform ist aber im weiteren Reaktionsverlauf nicht mehr nachweisbar, da die Kupplungsfähigkeit des Reaktionsproduktes gegenüber bicarbonatischer R-Salzlösung scheinbar verschwunden ist. Von dem ausgeschiedenen Diazoaminokörper (vgl. oben) wurde filtriert und ein Teil des Filtrates in bicarbonatische R-Salzlösung gegossen; aber erst beim Erwärmen trat allmählich Kupplung zu einem violetten Farbstoff ein, der auch nach dem Abkühlen mit

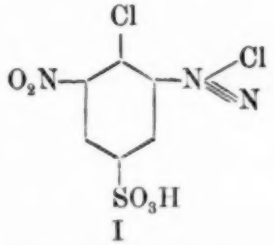
[1]) Vgl. Experimenteller Teil, S. 104.

dieser Farbe in Lösung blieb. Würde diese Farbstoffbildung von noch vorhandenem Antidiazotat herrühren, wie ursprünglich angenommen wurde, so müßte der Farbstoff beim Abkühlen mit roter Farbe wieder ausfallen. Da dies aber nicht der Fall ist, so hatte sich offenbar ein anderer Farbstoff aus einer neuen Diazokomponente gebildet. Wie die nähere Untersuchung ergab, war dies die Diazoverbindung des p-Aminophenols.

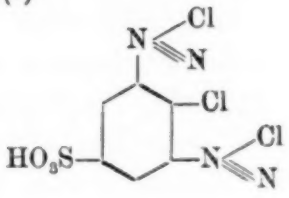
Daß negative Gruppen (Cl, SO_3H) in o-Stellung zur Diazogruppe unter bestimmten Umständen durch die Hydroxylgruppe ersetzt werden, ist bekannt, und die Technik hat von dieser Möglichkeit behufs Erzeugung sogenannter Ortho–Oxy–Azofarbstoffe in weitgehendem Maße Gebrauch gemacht. Was den Ersatz der zur Diazogruppe ortho- oder para-ständigen Nitrogruppe betrifft, so ist in der Literatur der Fall der diazotierten Ortho-nitranilin-p-sulfonsäure bekannt:



Letztere Reaktion geht nur in schwachsaurem Medium vor sich, im Gegensatze zu einer anderen in der Literatur beschriebenen Reaktion, gemäß der aus der Diazoverbindung der 2-Chlor-3-nitranilin-5-sulfonsäure[1]) (I)



I



II

oder der Tetrazoverbindung der o,o-Diamino-chlorbenzol-p-sulfonsäure[2])(II), das Chloratom in sodaalkalischem Medium durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird.

[1]) Frdl., Teerfarb. VI, 896, Pt.-Nr. 139327.
[2]) Frdl., Teerfarb. VI, 894, Pt.-Nr. 138268.

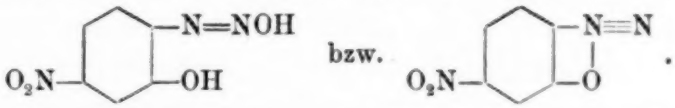
Die Lockerung der Bindung der Nitrogruppe am Phenylkern wird in dem ersterwähnten Fall durch die o-ständige Diazogruppe verursacht. Sitzt die Diazogruppe in m-Stellung zur Nitrogruppe, so wird dadurch keine Lockerung der Nitrogruppe am Phenylkern herbeigeführt. Bei Anwendung der Anti- oder Synverbindung aus p-Nitranilin werden gemäß dem obenerwähnten Verfahren etwa 20% davon in die Diazoverbindung des p-Aminophenols umgewandelt; bei Anwendung der Anti- oder Syndiazoverbindung aus Ortho-Nitranilin erhielten wir unter analogen Bedingungen eine Ausbeute an o-Oxydiazoverbindung von etwa 50%. Die Reaktionsdauer beträgt, da bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet wird, im ersteren Falle 2 Stunden, im letzteren Falle 5—6 Stunden. Daß in einem Falle nur 20%, im anderen dagegen 50% der Nitrodiazoverbindung in die Oxy-diazoverbindung übergehen, hat wohl darin seinen Grund, daß sich aus der p-Nitrodiazoververbindung viel schneller, infolge hydrolytischer Dissoziation, HNO_2 + p-Nitranilin und weiterhin Diazoaminokörper bildet[1]) als aus der isomeren o-Nitroverbindung, wodurch rasch ein großer Teil des p-Nitrodiazobenzols der Reaktion, die den Ersatz der Nitrogruppe durch die OH-Gruppe herbeiführt, entzogen wird. Beim o-Nitrodiazobenzol verläuft die Bildung des Diazoaminokörpers viel langsamer, wodurch das o-Nitrodiazobenzol länger der Einwirkung der Kohlensäure ausgesetzt ist. In beiden Fällen hat die Reaktion erst dann ihr Ende erreicht, wenn keine Synverbindung des Nitranilins mehr in der Reaktionsflüssigkeit nachzuweisen ist. Solange diese vorhanden ist, bildet sich fortgesetzt sowohl die Diazoverbindung des entsprechenden Aminophenols als auch Diazoaminokörper. Von der Art der als Reaktionsmedium angewandten schwachen Säure sowie von den Temperatur- und Druckverhältnissen[2]) ist nur die Zeitdauer der Reaktion, nicht aber die Endausbeute abhängig.

Auffallend ist, daß ein zweiter, außer der Nitrogruppe am Phenylkern haftender, zur Nitrogruppe *m*-ständiger, negativer Substituent (SO_3H, NO_2) den Austausch der Nitrogruppe gegen

[1]) Vgl. auch Bucherer u. Wolff, Ber. **42**, 881ff. (1909).
[2]) Vgl. Experimenteller Teil, S. 93ff.

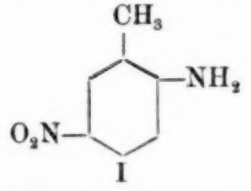
die Hydroxylgruppe sehr wesentlich begünstigt. Während von der Diazoniumverbindung aus o-Nitroanilin nach 5—6stündiger Reaktionsdauer nur etwa 50 Proz. in die Diazoniumverbindung des o-Aminophenols umgewandelt sind, ist der Austausch der Nitrogruppe durch die OH-Gruppe bei der Diazoverbindung aus o-Nitranilin-p-sulfonsäure schon 15 Minuten nach dem Eingießen der salzsauren Diazolösung in überschüssige Bicarbonatlösung oder Acetatlösung beendet. Wie festgestellt wurde, erfolgt diese Umsetzung quantitativ.

Ferner ließ sich zeigen, daß, wenn die salzsaure Diazolösung des 2,4-Dinitranilins auf überschüssiges Bicarbonat gegossen wird, schon nach 15 Minuten langem Einwirken des Bicarbonats keine Diazoverbindung des 2,4-Dinitranilins mehr nachzuweisen ist, sondern sich ausschließlich die Diazoverbindung eines Nitroaminophenols gebildet hat. Da der aus der neuen Diazokomponente und R-Salz hergestellte Farbstoff nachchromierbar ist, dürfte der neuen Diazokomponente die Konstitution eines 1,4,2-Diazonitrophenols zukommen:

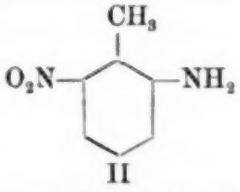


Aus diesen Beobachtungen ergibt sich für o- und p-Nitrodiazoverbindungen eine zunehmende Lockerung der Nitrogruppe durch den Eintritt einer weiteren negativen Gruppe (SO_3H, NO_2) auch dann, wenn diese Substituenten in *m*-Stellung zu der gelockerten Nitrogruppe sitzen.

Als Beispiele für die eigenartige Wirkung einer Methylgruppe seien folgende zwei Versuche angeführt: Die salz-



I



II

sauren Lösungen des diazotierten 1-Methyl-2-amino-5-nitrobenzols (I) und 1-Methyl-2-amino-6-nitrobenzols (II) wurden in überschüssiges Bicarbonat eingetragen. Im ersteren Falle war nach 30stündiger Einwirkung des Natriumbicarbonates die ursprüngliche Diazoverbindung aus der Reaktionsflüssigkeit verschwunden, und es hatte sich lediglich etwas von der Diazo-

verbindung des 1-Methyl-2-amino-5-oxybenzols gebildet. Im zweiten Falle war nach 30stündiger Einwirkung des Bicarbonates überhaupt jede kupplungsfähige Verbindung aus dem Reaktionsgemisch verschwunden. Die Reaktionsdauer beträgt unter denselben Bedingungen bei der Diazoverbindung aus p-Nitranilin nur 2 Stunden; sie wird also durch eine zur Nitrogruppe in m-Stellung eintretende Methylgruppe um das 15fache verlängert (Indazolbildung?).

Es schien nun von Interesse die Frage zu prüfen: Wie verhält sich die diazotierte o-Nitranilin-p-sulfonsäure beim Kuppeln mit R-Salz in bicarbonatischem Medium? Es schien nicht unmöglich, daß in diesem Falle zwei Farbstoffe entstehen, indem ein Teil der Nitrodiazoniumverbindung sofort mit dem R-Salz in normaler Weise kuppelt, während der andere Teil v o r der Kupplung eine Nitrogruppe gegen die OH-Gruppe austauscht. Es zeigte sich aber, daß bei dieser Diazoverbindung die Kupplung viel schneller verläuft als der Ersatz der Nitrogruppe durch die OH-Gruppe, so daß im Kupplungsprodukt kein sogenannter o-Oxyazofarbstoff festgestellt werden konnte. Immerhin dürfte bei der Kombination mit langsam kuppelnden Phenolen oder Aminen in bicarbonatischem oder acetatischem Medium mit der Möglichkeit, daß das Kupplungsprodukt neben dem Nitro- auch den entsprechenden Oxy-Azofarbstoff enthalten könnte, zu rechnen sein.

C. Untersuchungen über die Gesetzmäßigkeit bei der Azokupplung mit Antidiazotat

Nach unseren Untersuchungen über das Verhalten des p-Nitrobenzol-antidiazotats gegen Kohlensäure erschien es nicht ausgeschlossen, daß die von Bucherer und Möhlau[1]) mittels dieses Antidiazotats erhaltenen und als p-Oxyazofarbstoffe der J- und γ-Säure bezeichneten „Isomeren“ als Diazokomponenten nicht p-Nitranilin, sondern p-Aminophenol enthalten. Um über die Natur der Diazokomponente dieser „p-Oxyazofarbstoffe“ sicheren Aufschluß zu erhalten, spalteten wir die Farbstoffe reduzierend auf. Dabei entstand aber nicht p-Aminophenol,

[1]) A. a. O., S. 253.

sondern p-Phenylendiamin, so daß an der Natur der Diazokomponente (p-Nitranilin) kein Zweifel mehr bestehen kann.

Die Feststellungen von Bucherer und Möhlau über die isomeren o- und p-Oxyazofarbstoffe legten es nahe, auch diejenigen 1,3-Naphtholsulfonsäureabkömmlinge, die außer der OH-Gruppe keine weitere auxochrome Gruppe enthalten und die nach den bisherigen Erfahrungen bei der Kupplung mit den gewöhnlichen Diazoniumverbindungen ausschließlich o-Oxyazofarbstoffe liefern, auf ihr Verhalten gegen Antidiazotat zu untersuchen. Dabei zeigte sich, daß aus der 1,3,6- und 1,3,8-Naphtholdisulfonsäure mit beiden Formen der Diazolösung (Syn- und Antiverbindung) in bicarbonatischem Medium zwei isomere Farbstoffe entstehen, ein o- und ein p-Oxyazofarbstoff; allerdings entstand vom letzteren viel weniger als vom ersteren.

Schließlich versuchten wir, den abgeschiedenen o-Oxy-Monoazofarbstoff der K-Säure (vgl. S. 108) mit Antidiazotat zum Disazofarbstoff zu kuppeln, entgegen der bekannten Regel, daß ein Oxyazofarbstoff der K-Säure mit Hilfe gewöhnlicher Diazoverbindungen nicht mehr auf der Aminoseite zum Disazofarbstoff gekuppelt werden kann.

Nach den bisherigen Erfahrungen beim Kuppeln mit Antidiazotat, das selbst in schwach sodaalkalischem Medium mit Naphthylaminsulfonsäuren zu reagieren vermag[1]), war es nicht ausgeschlossen, daß sich auch hierbei eine Abweichung von der Regel zeigen würde. Es gelang aber nicht, von dem Monooxyazofarbstoff mittels des Nitrosamins zum Disazofarbstoff der K-Säure zu gelangen. Auffällig ist noch, daß die K-Säure, im Gegensatz zu der J- und γ-Säure, mit dem Antidiazotat nur einen und zwar den normalen o-Oxyazofarbstoff liefert.

Experimenteller Teil

A. Untersuchungen am leichtlöslichen Gelb I und am schwerlöslichen Gelb II

1. Herstellung des Gelb I

Das bekannte Diazoniumnaphtholsulfonat wird in einer Reibschale mit möglichst wenig Wasser zu einem dicken Brei ver-

[1]) Vgl. Bucherer u. Möhlau, a. a. O., S. 217.

rieben und unter Turbinieren und Eiskühlung in 250 ccm (auf je 1 Mol diazotiertes p-Nitranilin berechnet) einer 30 prozent. Kalilauge langsam eingetragen. Nun wird von dem allenfalls in geringen Mengen entstehenden Pararot[1]) filtriert und durch Auflösen von festem Kaliumhydroxyd bei gleichzeitiger Eiskühlung das Gelb I gefällt. Nach dem alsbaldigen Absaugen wird es zuerst mit 40—50prozent. Kalilauge und dann mit Alkohol gewaschen. Aus Methylalkohol krystallisiert es in Nadeln; Schmp. 295°; Ausbeute 50—60% der Theorie.

Um an Ätzkali zu sparen, kann man die Lösung des Gelb I unter Zusatz von Ammoniumacetat (behufs Beseitigung des freien Alkalis) auf ein kleines Volumen eindampfen und dann erst die Fällung mit Ätzkali vornehmen.

Aus der Mutterlauge und aus dem Methylalkohol (vom Umkrystallisieren des Gelb I) kann durch Ansäuern mit Salzsäure oder Essigsäure ein harziges Produkt gefällt werden, das reichliche Mengen an Gelb II enthält.

2. Herstellung des Gelb II[2])

10 g des völlig getrockneten Gelb I werden mit 30 ccm 10prozent. Salzsäure 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das Gelb II krystallisiert beim Erkalten, soweit es in Lösung gegangen war, aus; der Rest kann durch Aussalzen mit Kochsalz gewonnen werden. Aus Methylalkohol umkrystallisiert: Schmp. 239°[3]); Ausbeute 90—95% der Theorie. Über den Reaktionsmechanismus vgl. S. 73.

3. Veresterung der Carboxylgruppe

5 g Gelb II werden in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst, darauf wird unter Eiskühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Der Ester fällt in gelben glänzenden Blättchen aus; Schmp. 179°; Ausbeute 3,5 g. Durch Verdünnen des Alkohols mit Wasser kann eine weitere Menge des Esters gewonnen werden. Er ist in Säuren und Wasser fast unlöslich, in Natronlauge mit roter Farbe löslich.

---

[1]) Einige von uns angebrachte experimentelle Verbesserungen zielten mit Erfolg auf eine Verhinderung der Pararotbildung ab.

[2]) Bucherer u. Tama, a. a. O., S. 73f.

[3]) Die frühere Angabe des Schmp. 310—315° von Bucherer und Tama beruht auf einem Versehen.

4. Benzoylierung des Gelb II

5 g Gelb II werden in 10 ccm 20 prozent. Kalilauge gelöst und mit etwas mehr als der theoretisch notwendigen Menge Benzoylchlorid in einem Tropftrichter geschüttelt. Nach beendeter Reaktion gießt man die Lösung in verdünnte Salzsäure und filtriert ab; Schmp. (aus Alkohol) 129°.

Eigenschaften: Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Soda. Schwer löslich in Säuren, Wasser, Benzol und Ligroin. Die Elementaranalyse ergab, daß nur eine Benzoylgruppe vom Gelb II aufgenommen wurde.

Berechnet für das Eintreten einer Benzoylgruppe: $C_{23}H_{17}O_6N_3$

	C 64,04	H 3,94	N 9,78	O 22,24
Gef.	„ 64,08	„ 3,80	„ 9,62	„ 22,50

5. Reduktion der Nitrogruppe des Gelb I

5 g Gelb I vom Schmp. 295° werden in 25 ccm konz. Ammoniak gelöst, alsdann wird Natriumhydrosulfit im Überschuß hinzugegeben und 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach beendeter Reaktion hinterbleibt eine hellgelb gefärbte Lösung, die nach dem Diazotieren und Kuppeln mit R-Salz einen rotstichig blauen Farbstoff liefert. Der Farbstoff schlägt mit Natronlauge nach Gelb um. Durch Kochen mit 10 prozent. Salzsäure geht er in einen roten Farbstoff über, der sich mit Natronlauge wenig verändert (vgl. den Farbstoff aus reduziertem Gelb II auf S. 86).

6. Reduktion der Nitrogruppe des Gelb II

5 g Gelb II vom Schmp. 239° werden in 15 ccm 25 prozent. Natronlauge gelöst, mit Natriumhydrosulfit im Überschuß versetzt und 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Es empfiehlt sich, die Alkalität der Lösung mit Phenolphthaleinpapier öfters und bis zum Schluß nachzuprüfen. Nach dem Filtrieren wird mit Eisessig neutralisiert; es fallen, bei nicht genügender Reinheit des angewandten Gelb II, Spuren von gelben Flocken aus, von denen sofort abzusaugen ist. Das reduzierte Gelb II fällt, besonders beim Reiben mit dem Glasstab an den Gefäßwänden, in weißer, krystalliner Form aus. Nach 12 stündigem Stehen wird abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen; Schmp. 231°

(unscharf); Ausbeute bei vollständiger Reinheit des angewandten Gelb II fast quantitativ. Die Elementaranalyse:

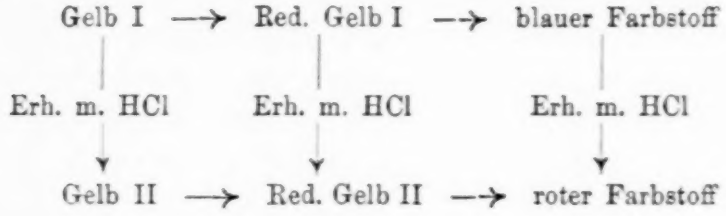
$C_{16}H_{15}N_3O_3$	Ber.	C 64,64	H 5,05	O 16,17	N 14,14
	Gef.	„ 64,81	„ 5,11	„ 15,88	„ 14,20

ergab einwandfrei, daß bei dieser Reduktion nur die zwei Sauerstoffe der Nitrogruppe durch Wasserstoff ersetzt wurden.

Eigenschaften: Unlöslich in Wasser, Benzol, Äther und Chloroform; schwer löslich in Alkohol und Aceton; leicht löslich, entsprechend seinem amphoteren Charakter, in anorganischen Säuren und Basen und in organischen Basen.

Mit R-Salz kuppelt das reduzierte Gelb II zu einem, gegen Säuren und Alkalien ziemlich beständigen roten Farbstoff. Dieser ist identisch mit dem roten Farbstoff, der durch Sauerkochen des aus reduziertem Gelb I und R-Salz erhaltenen Farbstoffes gewonnen wurde (vgl. S. 85).

Wird die Lösung vom reduzierten Gelb I mit Salzsäure gekocht, so entsteht eine Lösung von reduziertem Gelb II, das daraus durch Abstumpfen der Salzsäure mit Acetat gewonnen werden kann. Es sind demnach folgende Beziehungen zu verzeichnen:



7. Verschließen des reduzierten Gelb II mit Toluolsulfochlorid

1 g reduziertes Gelb II wurde in 5 ccm 10prozent. Sodalösung gelöst und mit etwas mehr als der theoretisch erforderlichen Menge Toluolsulfochlorid so lange gekocht, bis der Geruch nach letzterem verschwunden war und sich in der Reaktionsflüssigkeit keine diazotierbare Substanz mehr nachweisen ließ. Nach dem Abkühlen wurde mit Natronlauge so lange versetzt, bis der größte Teil der ausgeschiedenen Flocken in Lösung gegangen war. Dann wurde filtriert und aus dem Filtrat das „verschlossene" Gelb II mit Salzsäure als reinweißer krystalliner Niederschlag gefällt. Schmp. 261°.

8. Spaltungsversuch an Gelb II mit 10prozent. Salzsäure im Bombenrohr

10 g Gelb II wurden in 100 ccm 10prozent. Salzsäure suspendiert und 12 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt. Wir erhielten eine braungefärbte Lösung, in der bis 2 cm lange dunkelgefärbte Nadeln schwammen. Diese Nadeln wurden abgesaugt und mehrmals aus einem mit einem Tropfen Pyridin versetzten Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. An Stelle des Pyridins kann mit demselben Erfolge auch Anilin verwendet werden. Zum Schlusse wurden die nun weißen Nadeln noch aus Eisessig umkrystallisiert; Schmp. 229°. Sie sind sowohl in Wasser als auch in Säuren und Alkalien, in Äther und Benzol unlöslich, nur sehr schwer löslich in Alkohol, leicht dagegen in Pyridin, Anilin und heißem Eisessig. In konz. Schwefelsäure sind sie leicht löslich und fallen beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

$C_{16}H_{13}N_3O_5 - CO_2 = C_{15}H_{13}N_3O_3$

Ber.	C 63,60	H 4,58	N 14,84	O 16,98
Gef.	„ 63,90	„ 4,46	„ 14,69	„ 16,95

Hieraus ergibt sich, daß keine Aufspaltung des Moleküls, sondern lediglich eine Decarboxylierung stattgefunden hat.

9. Spaltungsversuch am reduzierten Gelb II mit 10prozent. Salzsäure im Bombenrohr

10 g reduziertes Gelb II wurden in 100 ccm 10prozent. Salzsäure gelöst und im Rohr 12 Stunden auf 150° erhitzt. Es resultierte eine braungefärbte Lösung, in der wenig braune Flocken schwammen. Sie wurde auf dem Wasserbade auf etwa 15 ccm eingedampft, filtriert und der Rückstand aus einer 10prozent. Kochsalzlösung umkrystallisiert. Man erhält das Chlorhydrat in gelblich bis rot gefärbten Blättchen. Werden diese diazotiert und mit R-Salz gekuppelt, so erhält man einen sehr schwer löslichen roten Farbstoff, der mit Natronlauge nach Blau umschlägt. Wird das Chlorhydrat mit möglichst wenig konz. Ammoniak verrieben, so löst es sich mit grünlicher Farbe; es scheidet sich aber sofort die freie Base in Form von gelbgrün gefärbten Nadeln aus. Diese können aus

Wasser oder Alkohol umkrystallisiert werden und fallen dabei immer wieder in Nadeln aus. Werden sie aus Eisessig umkrystallisiert, so erhält man sie in Form von glänzenden Blättchen; Schmp. 255°.

Der Azofarbstoff aus Base und R-Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich; der Aufguß auf Fließpapier ist rot, wird mit Salzsäure oder Essigsäure gelbstichig, mit Laugen blaugrau, mit Ammoniak blaustichig; mit Soda schlägt der Farbstoff nicht um. Er ist in konz. Schwefelsäure leicht mit roter Farbe löslich und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. In Methylalkohol ist er sehr schwer mit blaustichig-roter Farbe löslich.

10. Reduktion der durch Spalten des Gelb II mit Salzsäure entstandenen Nadeln (vgl. S. 87, Nr. 8)

Die Nadeln wurden in 80prozent. Essigsäure gelöst und mit Zinkstaub kochend reduziert. Die erhaltene farblose Lösung wurde eingedampft. Es hinterbleibt ein gelbgrün gefärbter Rückstand von Zinkacetat und dem Reduktionsprodukt. Nach dem Extrahieren des Rückstandes mit Alkohol und Verdampfen des Alkohols hinterbleibt ein gelbgrün gefärbtes Produkt, das frei von Zinkacetat ist; Schmp. 255°. Auch in seinen sonstigen Eigenschaften stimmt es mit dem Säurespaltprodukt vom reduzierten Gelb II überein. Die Identität mit diesem wurde noch durch die Reaktionen des mit R-Salz hergestellten Farbstoffes bewiesen.

Hieraus ergibt sich, daß man zu dem gleichen Endprodukt gelangt, wenn man das Gelb II zuerst reduziert und dann decarboxyliert oder umgekehrt. Die Spaltung des reduzierten Gelb II verläuft jedoch einheitlicher als die des Gelb II selbst; es entstehen bei der Spaltung des letzteren in geringer Menge ein oder mehrere diazotierbare Amine als Nebenprodukte.

11. Spaltungsversuch am Gelb II mit Alkali im Bombenrohr

10 g Gelb II wurden in 40 ccm 20prozent. Kalilauge gelöst und 15 Stunden im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt. Es erwies sich als notwendig, bei den folgenden Versuchen nur

mit 2—3 g Substanz zu arbeiten, da infolge des unerwartet starken Druckes bei der größeren Beschickung die Röhren leicht platzen. Das den großen Druck verursachende Gas konnte nur Stickstoff sein, da die tatsächlich gleichzeitig abgespaltene Kohlensäure vom Alkali sofort absorbiert wird. Ammoniak würde sich durch den Geruch verraten; Spuren von Ammoniak scheinen auch vorhanden zu sein, doch niemals in solcher Menge, um den hohen Druck zu erklären. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwamm etwas Öl, das mit Wasserdampf abgetrieben wurde. Im Destillat befanden sich wenige gelbliche Flocken, von denen filtriert wurde. Sodann wurde das Destillat mit Äther ausgeschüttelt und der Äther verdampft.

Das mit Äther ausgeschüttelte Produkt war ein gelbliches Öl, das diazotierbar war und mit R-Salz und β-Naphthol gekuppelt werden konnte; auch ließ es sich mit diazotiertem p-Nitranilin kuppeln. Alle seine Reaktionen wiesen darauf hin, daß in ihm Anilin als eines der Spaltprodukte vorliegt. Weiter bestätigt wurde diese Vermutung, als von diesem Öl das Chlorhydrat und das Kondensationsprodukt mit Toluolsulfochlorid hergestellt wurden. Die Schmelzpunkte beider Verbindungen entsprachen den Schmelzpunkten der entsprechenden Derivate des Anilins.

Beim Ansäuern der nach dem Abtreiben des Anilins verbleibenden Lösung fielen Spuren eines dunkeln harzigen Produktes aus. Ein Teil der Lösung wurde diazotiert und mit R-Salz gekuppelt. Es entstanden zwei Farbstoffe, ein in Wasser leicht löslicher roter und ein in kaltem Wasser unlöslicher blauer Farbstoff. Letzterer ist gegen Säuren beständig und zeigt die Eigenschaften eines substantiven Baumwollfarbstoffs. Ein anderer Teil der Lösung wurde nach den Diazotieren mit 1,4-Naphtholsulfonsäure gekuppelt. Es entstanden wieder zwei Farbstoffe, ein gelbstichig-roter, in kaltem Wasser leicht löslicher und ein blaustichig-roter, schwer löslicher Farbstoff. Ein entsprechendes Bild ergab sich bei der Kupplung mit H-Säure. Von den schwer löslichen Farbstoffen wurden Ausfärbungen auf Baumwolle hergestellt, die sich als völlig identisch erwiesen mit den entsprechenden Ausfärbungen von Farbstoffen, hergestellt aus reinem Benzidin und den oben

angeführten Azokomponenten. Wir untersuchten ferner die früher erwähnten gelblichen Flocken, die sich aus dem Wasserdampfdestillat abgeschieden hatten, näher. Wir konnten sie nicht nur an ihrem Verhalten beim Diazotieren und Kuppeln mit R-Salz, 1,4-Naphtholsulfonsäure und H-Säure, sondern auch an ihrem Schmelzpunkt und an der Krystallform ihres Sulfates als Benzidin erkennen. Der zweite Spaltkörper ist also Benzidin.

Der Rest der nach dem Abtreiben des Anilins verbleibenden alkalischen Lösung wurde nach vielen vergeblichen Versuchen, einen festen Körper daraus abzuscheiden, auf dem Wasserbad mit Salzsäure eingedampft. Es hinterbleiben schwarze Schmieren, die nicht zu reinigen waren. Sie enthielten etwas Benzidin und Anilin neben anderen Spaltprodukten.

Das Gelb II war also weitgehend in Spaltprodukte zerfallen, von denen Kohlensäure, Spuren von Ammoniak, Stickstoff, Anilin und Benzidin sicher erkannt werden konnten. Für das Endergebnis des Versuches blieb es gleichgültig, ob 5, 10, 20 oder 40 prozent. Kalilauge verwendet wurde.

12. Spaltversuch an Gelb II mit 20 prozent. Kalilauge am absteigenden Kühler

10 g Gelb II, Schmp. 239°, wurden in einem Rundkolben, der mit einem absteigenden Kühler verbunden war, mit 50 ccm 20 prozent. Kalilauge $1^1/_2$ Stunden erhitzt. Im Destillat wurden wieder Benzidin und Anilin wie früher nachgewiesen. Mit zunehmender Konzentration der Kalilauge setzten sich im Kühlrohr immer mehr orangerote Krystalle ab. Sie wurden mit Äther herausgespült und aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert. Sie ließen sich durch Schmelzpunkt, Krystallform und Farbe als Azobenzol erkennen. Ihre Identität mit Azobenzol wurde noch durch die Reduktion mit Salzsäure und Zinkstaub, wobei Benzidin entstand, bewiesen. Es liegen somit drei Reduktionsprodukte des Nitrobenzols vor: Azobenzol, Benzidin und Anilin.

In der zurückbleibenden hochprozentigen Kalilauge war eine gelbe krystalline Masse. Die Lauge wurde noch vor dem Erkalten mit wenig Wasser und viel Alkohol verdünnt,

filtriert und der Rückstand mehrmals mit Alkohol gewaschen, bis alle Schmieren entfernt waren. Ein Teil des neuen Produktes wurde in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Es fallen kleine silberglänzende Blättchen. Ihre Krystallform ist identisch mit der des Kalisalzes der Phthalsäure. Zur weiteren Identifizierung wurde das Produkt mit wenig konz. Salzsäure verrieben und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen verbleiben kurze, büschelförmig angeordnete Prismen; der Schmelzpunkt der zerdrückten Krystalle lag bei 203°, wie bei Phthalsäure. Ein Teil der Krystalle wurde trocken in einem Reagenzrohr erhitzt, wobei eine farblose Flüssigkeit destillierte, die an den kalten Glaswänden zu langen weißen Nadeln erstarrte. Teilweise ist die Substanz auch in solchen Nadeln sublimiert; ihr Schmelzpunkt liegt bei 117° wie der des Phthalsäureanhydrids. Der endgültige Beweis für das Vorliegen von Phthalsäure wurde damit erbracht, daß das Anhydrid, mit Resorcin und Chlorzink zusammen geschmolzen, Fluorescein ergab.

13. Quantitative Bestimmung des bei der Spaltung des Gelb II mit Kalilauge freiwerdenden Stickstoffes

Ein Rundkolben von 250 ccm wurde mit 3 g analysenreinem Gelb II und 20 ccm Wasser beschickt und mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. In die eine Bohrung kam ein Tropftrichter, die andere wurde mit einem absteigenden Kühler verbunden. An den Kühler war ein gebogenes Glasrohr angesetzt, das in eine pneumatische Wanne mündete. Das Gas wurde über Wasser aufgefangen. Zunächst wurde so lange erhitzt, bis die Luft im Apparat durch Wasserdampf verdrängt war. Dieser Zustand ließ sich daran erkennen, daß in der vorgeschalteten Meßröhre keine Gasblasen mehr aufstiegen. Vorsichtshalber ließen wir in den so vorbereiteten Apparat, nachdem alle Luft daraus durch Wasserdampf verdrängt erschien, das Wasser aus der pneumatischen Wanne zurücksteigen. Das Wasser füllte den ganzen Apparat vollständig aus, zum Zeichen, daß keine Luft mehr im Apparat vorhanden war. Wir ließen nun durch den Tropftrichter 20 ccm einer 60prozent. Kalilauge so langsam zutropfen, daß die Temperatur im Apparat nicht fällt, da sonst ein Zurücksteigen des Wassers aus der pneumatischen Wanne

eintritt. Es wurde $1^1/_2$ Stunden gekocht, bis der freigewordene Stickstoff aus dem Apparat vom Wasserdampf verdrängt war, was sich daran erkennen ließ, daß keine Gasblasen mehr in der vorgeschalteten Meßröhre aufstiegen. Die Reaktion steigerte sich anfangs in dem Maße, wie sich die Kalilauge im Rundkolben durch das Abdestillieren des Wassers konzentrierte. Der Versuch erheischt einige Vorsicht, um ein Zurücksteigen des Wassers aus der pneumatischen Wanne in den Rundkolben zu vermeiden.

Nach unsern Versuchsergebnissen wird bei der Aufspaltung von Gelb II mit Kalilauge etwa die Hälfte des Stickstoffs in elementarer Form in Freiheit gesetzt.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Der Naphthalinkern der ursprünglichen Diazooxyverbindung wird nach der Umlagerung zu Gelb I oder II durch die konz. Kalilauge zu Phthalsäure oxydiert, während gleichzeitig der Nitrobenzolrest der ursprünglichen Diazooxyverbindung in Form von Anilin, Benzidin und Azobenzol abgespalten wird. Die beiden anderen Stickstoffe der ursprünglichen Diazooxyverbindung werden voneinander getrennt, wobei anscheinend der eine Stickstoff vom Benzolkern abgelöst und als solcher in Freiheit gesetzt wird.

14. Aufspalten des reduzierten Gelb II am absteigenden Kühler mit Kalilauge

In Reagenzglasversuchen wurde reduziertes Gelb II der Reihe nach mit 20, 40, 50, 70 und 80 prozent. Kalilauge erwärmt. Erst bei Anwendung von 80 prozent. Kalilauge konnte eine völlige Aufspaltung des Moleküls erzielt werden. Nachdem so die zur Aufspaltung nötige Konzentration der Lauge festgestellt war, erhitzten wir 5 g reduziertes Gelb II mit 20 ccm 80 prozent. Kalilauge 2 Stunden am absteigenden Kühler. Aus der Vorlage krystallisierte über Nacht eine reichliche Menge schwach rosa gefärbter Blättchen, die am Schmelzpunkt und an ihren sonstigen Reaktionen unzweifelhaft als p-Phenylendiamin erkannt wurden. Der Rückstand wurde wie im Falle Nr. 12 behandelt und als Phthalsäure identifiziert. Ein weiterer Versuch zur Stickstoffbestimmung analog Nr. 13 zeigte, daß bei der Spaltung des reduzierten Gelb II kein Stickstoff als solcher in Freiheit gesetzt wird; der Rückstand roch jedoch nach Ammoniak.

Wie im Falle 12 wurde also auch hier der ursprüngliche Naphthalinkern der Diazooxyverbindung zu Phthalsäure oxydiert. Wieder wurden die beiden Stickstoffatome voneinander getrennt, das eine scheinbar als Ammoniak in Freiheit gesetzt, während das andere Stickstoffatom, im Gegensatz zum Falle 12, am Benzolrest belassen und gleichzeitig zu NH_2 reduziert wurde, so daß sich als endgültiges Spaltprodukt das p-Phenylendiamin ergab.

15. Zinkstaubdestillation des Gelb II

Ein inniges Gemenge von 15 g Gelb II, 10 g Zinkstaub, 10 g Eisenfeile und etwas Bimstein wurde in ein einseitig zugeschmolzenes Verbrennungsrohr gefüllt und in einem schrägstehenden Verbrennungsofen erhitzt. In der Vorlage sammelten sich einige Tropfen eines dunklen Öles, das sich größtenteils als Anilin erwies. Dieses konnten wir auf die Weise abtrennen, daß wir es mit Formaldehydbisulfit kondensierten. Der nach der Entfernung des Anilins verbleibende Rückstand konnte wegen der zu geringen Ausbeute und der starken Verunreinigung nicht näher untersucht werden. Während der Zinkstaubdestillation entweicht Ammoniak, das am Geruch und an seinen Reaktionen, insbesondere mit Quecksilbernitratpapier, erkannt werden konnte.

16. Oxydation des Gelb II mit $KMnO_4$

Wir oxydierten das Gelb II in schwach alkalischer Lösung unter Eiskühlung. Es wurde so lange Kaliumpermanganatlösung zugefügt, als diese entfärbt wurde. Hierbei wurde der Naphthalinkern der ursprünglichen Diazooxyverbindung zu Phthalsäure oxydiert.

B. Untersuchungen über das Verhalten einiger Syn- und Antidiazoverbindungen

I. Gegen Kohlensäure

1. Anti- und Syndiazoverbindung des p-Nitranilins

a) Einleiten von Kohlensäure in eine kalt gesättigte wäßrige Lösung des p-Nitrobenzolantidiazotats

α) Bei Zimmertemperatur. Nach 5 Minuten langem Einleiten der Kohlensäure war das Antidiazotat als solches

vollständig verschwunden. Diese Feststellung erfolgte in folgender Weise: Beim Eingießen einer Probe des Reaktionsproduktes in eine bicarbonatische R-Salzlösung entstand sofort bei Zimmertemperatur der bekannte rote Azofarbstoff. Unmittelbar nach dem Kuppeln wurde von dem ausgeschiedenen Farbstoff filtriert und das Filtrat erwärmt. Wäre im Reaktionsgemisch noch Antidiazotat vorhanden gewesen, so wäre diese in der Kälte äußerst träge kuppelnde Substanz unverändert in das Filtrat gegangen und hätte erst beim Erwärmen des Filtrates mit R-Salz gekuppelt. Da aber eine nachträgliche Farbstoffbildung beim Erwärmen des Filtrates nicht zu erkennen war, kann angenommen werden, daß Antidiazoverbindung nicht mehr vorhanden war. Der erwähnte rote R-Salz-Farbstoff geht beim Aufkochen des bicarbonatischen Reaktionsgemisches mit blaustichig-roter Farbe in Lösung und fällt beim Erkalten mit der ursprünglichen roten Farbe wieder aus. Mit Natronlauge schlägt der Farbstoff nach Blau um.

Wurde nun das Einleiten von Kohlensäure fortgesetzt, so nahm die Menge des durch Eingießen in R-Salzlösung erhältlichen roten Farbstoffes immer mehr ab, bis nach 110 Minuten keine Spur mehr von ihm zu erhalten war. Wurde nun aber das Reaktionsprodukt mit bicarbonatischem R-Salz vereinigt und diese Mischung aufgekocht, so entstand ein blaustichig roter Farbstoff, der selbst nach dem Abkühlen mit dieser Farbe in Lösung blieb und sich auch im übrigen deutlich von dem p-Nitranilin-R-Salzfarbstoff unterscheidet, woraus hervorgeht, daß dem Farbstoff eine neue Diazokomponente zugrunde liegt.

Neben der neuen Diazokomponente enthält das unter der Einwirkung der CO_2 entstandene Reaktionsprodukt noch in erheblicher Menge Diazoaminokörper, etwas p-Nitranilin und Nitrit. Das HNO_2 wurde einerseits aus der durch Umlagerung des Antidiazotats entstandenen Diazoniumverbindung des p-Nitranilins infolge hydrolytischer Dissoziation, gemäß der Gleichung:[1])

$$R{-}\overset{\overset{N}{\|}}{N}{-}Cl + 2H_2O \rightarrow R.NH_2 + HNO_2 + HCl,$$

[1]) Vgl. Bucherer u. Wolff, Ber. **42**, 881ff. (1909).

in Freiheit gesetzt und andererseits bei der Entstehung der neuen Diazokomponente infolge des Ersatzes der NO_2-Gruppe durch OH. Sie wird sofort vom freigewordenen NaOH des Antidiazotats bzw. vom Bicarbonat zu $NaNO_2$ gebunden. Daß p-Nitranilin und Natriumnitrit auch in Gegenwart von CO_2 nebeneinander bestehen können, ist nicht auffällig, da unter diesen Versuchsbedingungen das Nitrit auf p-Nitranilin nicht einwirkt, wie wir durch besondere Versuche feststellten.

β) Unter Eiskühlung. Wieder war nach 5 Minuten langem Einleiten von Kohlensäure in das mit Eiswasser gekühlte Reaktionsgefäß das Antidiazotat vollständig verschwunden und an seiner Stelle zunächst die Syn-diazoverbindung entstanden. In diesem Stadium blieb nun die Reaktion, trotz weiteren 3 stündigen Einleitens von Kohlensäure, scheinbar stehen. Wir ließen die Diazoniumlösung über Nacht in Eiswasser stehen, ohne von dem inzwischen ausgeschiedenen Diazoaminokörper zu filtrieren. Als am anderen Morgen das Eis geschmolzen war, ließ sich mit R-Salz bei gewöhnlicher Temperatur keine Spur mehr des roten p-Nitranilinfarbstoffes erhalten, dagegen trat beim Erwärmen Kupplung zum neuen, blaustich-roten Farbstoff ein — allerdings war diesmal der bei weitem überwiegende Teil des Antidiazotats in Diazoaminokörper verwandelt worden.

γ) Bei Zimmertemperatur unter Druck. Die Lösung des Antidiazotats wurde in eine Saugflasche gefüllt und die Saugflasche mit der Kohlensäurebombe verbunden (Gummistopfen als Sicherheitsventil!). Auf diese Weise ließ sich ein mäßiger Kohlensäuredruck herbeiführen. Der Reaktionsverlauf bei diesem, sonst wie im Falle α) angesetzten Versuch war der gleiche; doch war die aus dem Nitrosamin isomerisierte Synverbindung bereits 16 Minuten nach dem Einleiten der Kohlensäure verschwunden. Wieder war der größte Teil des Antidiazotats in Diazoaminoverbindung umgewandelt worden. Der gesteigerte CO_2-Druck vermindert demnach zwar die Reaktionsdauer gegenüber dem Fall α) auf ein Siebentel, erhöht aber die Ausbeute an der neuen Diazokomponente nicht.

Die folgenden Versuche wurden bei Zimmertemperatur und unter Atmosphärendruck ausgeführt.

δ) In wäßriger Lösung unter Zusatz von $NaHCO_3$. Es wurde eine 10prozent. Natriumbicarbonatlösung mit Antidiazotat gesättigt und darauf Kohlensäure eingeleitet. Es trat mit der gleichen Geschwindigkeit wie bisher eine Isomerisierung des Antidiazotats zur Synverbindung ein. Nach 2stündigem Einleiten von Kohlensäure konnte beim Eingießen in bicarbonatische R-Salzlösung der rote p-Nitranilinfarbstoff nicht mehr erhalten werden; wohl aber kuppelte nunmehr die Lösung beim Erwärmen zum neuen, blaustichig-roten Farbstoff. Wieder aber waren in der Hauptsache die Diazoaminoverbindung und etwas p-Nitranilin entstanden.

ε) In acetatischer Lösung. Die Isomerisierung des p-Nitrobenzol-antidiazotats durch die eingeleitete Kohlensäure tritt sehr allmählich ein. Das Endergebnis ist in qualitativer und quantitativer Hinsicht ungefähr dasselbe wie im Falle *α*).

ζ) In sodaalkalischer und ätzalkalischer Lösung. Die Soda bzw. das Ätzkali wird durch die eingeleitete Kohlensäure in Bicarbonat übergeführt, worauf der Versuch analog dem Falle *δ*) verläuft.

b) Quantitative Verfolgung des Versuches *α*)

5 g reines, vollkommen trockenes Antidiazotat wurden, in 50 ccm Wasser gelöst, 2 Stunden hindurch mit Kohlensäure behandelt. Nach dem Filtrieren wurde aus dem Rückstand das p-Nitranilin mit Äther ausgezogen und nach dem Verdampfen des Äthers gewogen: 0,4 g. Der nach dem Ausziehen mit Äther verbleibende Rückstand wurde nach dem Trocknen gewogen: 3,6 g Diazoaminokörper, der an seiner tiefvioletten Lösungsfarbe in alkoholischer Natronlauge sofort als solcher zu erkennen war.

Aus 5 g Antidiazotat entstehen also: 0,4 g Nitranilin und 3,6 g Diazoaminokörper, so daß im günstigsten Falle 0,9 g von der neuen Diazokomponente erhalten wurden.

c) Einige Kupplungsreaktionen mit der neuen Diazokomponente

Zu den nachstehenden Kupplungsreaktionen wurde jeweils die nach dem Einleiten von Kohlensäure durch Filtrieren von den Nebenprodukten erhaltene rohe Diazolösung verwendet.

α) **Mit R-Salz.** Die Diazolösung wurde zu einer kalten, mit Bicarbonat versetzten R-Salzlösung gegeben. Die Kupplung trat erst nach mehrstündigem Stehen ein, schneller beim Erwärmen unter Bildung eines blaustichig-roten Farbstoffs. Er fällt beim Aussalzen in blauroten Schlieren aus. Zwecks Reinigung wurde er abermals in Wasser gelöst und, unter Vermeidung eines Überschusses, mit Alkohol gefällt. Das Ganze wurde dann 5 Stunden lang in ein heißes Wasserbad gestellt, wobei der Farbstoff krystalline Form annimmt und unter dem Mikroskop feine, kleine Nadeln erkennen läßt.

Der Aufguß der wäßrigen Lösung des gereinigten Farbstoffes auf Fließpapier ist rot. Mit Soda oder Ammoniak erfolgt ein starker Umschlag nach Rotstichig-blau, ebenso mit einer Bicarbonatlösung. Salzsäure bewirkt eine kaum merkliche Verschiebung des Tones nach Gelb. Der Umschlag mit Natronlauge ist gelb und zeigt blaue Ränder. In konz. Schwefelsäure ist der Farbstoff mit blaustichig-roter Farbe löslich; er zieht aus schwefelsaurem Bade auf Wolle mit einem blaustichigen Rot auf und wird durch Nachbehandeln mit Bichromat nur wenig verändert, im Gegensatze zu dem isomeren Farbstoff aus diazotiertem o-Aminophenol (vgl. S. 100).

β) **Mit *β*-Naphthol.** Die Diazolösung wurde in eine mit genügend Alkali versetzte *β*-Naphthollösung eingegossen. Die Kupplung tritt wieder schneller in der Hitze, langsam in der Kälte ein. Es entsteht ein roter, in kaltem Wasser, in Säuren und in Soda unlöslicher Farbstoff; in Alkalien ist er sehr leicht löslich. Der Aufguß der alkalischen Lösung ist gelbstichigrot. Beim Bestreichen mit Salzsäure oder Bicarbonat tritt eine kaum merkliche Verschiebung des Tones nach Gelb ein. In konz. Schwefelsäure ist der Farbstoff mit roter Farbe löslich. Auf Wolle zieht er mit roter Farbe auf.

γ) **Mit H-Säure.** In sodaalkalischer Lösung vollzog sich die Kupplung auch hier in der Kälte träge, in der Hitze schnell. Der Farbstoff wurde mit Kochsalz ausgesalzen. Der Aufguß auf Fließpapier ist rotstichig-blau. Mit Soda oder Ammoniak erfolgt ein Umschlag nach reinem Blau. Natronlauge erzeugt ein schmutziges gelbstichiges Rot, Salzsäure einen Umschlag nach Zwiebelrot. In konz. Schwefelsäure ist der

Farbstoff mit rötlich-blauer Farbe löslich; mit derselben Farbe zieht er aus schwefelsaurem Bade auf Wolle auf.

δ) Mit Resorcin. Die Kupplung vollzog sich in bicarbonatischer Lösung wie erwartet. Der heißen Farbstofflösung wurde etwas Kochsalz zugesetzt, worauf der Farbstoff beim Erkalten nahezu vollständig in kleinen Nadeln auskrystallisiert. Er ist leicht aus Alkohol oder Äther umkrystallisierbar. In Wasser ist er mit rotstichig-gelber Farbe schwer löslich, sehr leicht löslich, mit mehr nach Rot verschobener Farbe, in Soda. Mit Säuren und Laugen schlägt der wäßrige Aufguß nach Gelb um. Gegen Ammoniak ist der Farbton beständig. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist ein rotstichiges Gelb. Auf Wolle zieht der Farbstoff aus schwefelsaurem Bade mit braungelber Farbe auf.

d) Verkochen der Diazolösung

Die Diazolösung wurde schwach bicarbonatisch, wie sie von der Reaktion her durch das Natron des Antidiazotats bedingt ist, 1 Stunde am Rückfluß gekocht; darauf wurde angesäuert und 3 Stunden Wasserdampf durchgeleitet. In der Vorlage krystallisierte alsbald eine geringe Menge feiner, weißer Nadeln aus; mehr davon setzten sich im Kühlrohr ab. Die Nadeln sind in Alkohol und Äther löslich, lassen sich aus Wasser umkrystallisieren und sind sublimierbar; Schmp. 169°. Schmelzpunkt, Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei Hydrochinon.

e) Aufspalten des durch Kuppeln der Diazolösung mit Resorcin erhaltenen Farbstoffs

Der Farbstoff wurde in konz. Ammoniak gelöst und nun, unter Erwärmen auf dem Wasserbade, solange Hydrosulfit zugegeben, bis völlige Entfärbung der Farbstofflösung eintrat. Dann wurde heiß abgesaugt. Aus dem Filtrat krystallisierte beim Erkalten ein Körper in weißen Blättchen aus. Diese wurden gesammelt und aus Alkohol umkrystallisiert. Sie sind in Äther fast unlöslich, leicht löslich in Laugen und Säuren. Beim Diazotieren und Kuppeln mit R-Salz lieferten sie den unter c *α*) beschriebenen Farbstoff, ein Beweis, daß tatsächlich die gesuchte Diazokomponente vorliegt. Die Blättchen subli-

mieren unter teilweiser Zersetzung in langen, weißen Nadeln und schmelzen, ebenfalls unter Zersetzung, bei 184°. Alle diese Eigenschaften deuten auf das Vorliegen von p-Aminophenol hin. Zur Sicherheit oxydierten wir die Verbindung in schwefelsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd. Das Oxydationsprodukt war p-Chinon.

f) Einleiten von Kohlensäure in die Syndiazoverbindung des p-Nitranilins

p-Nitrobenzol-Antidiazotat wurde mit einem geringen Überschuß von Salzsäure (etwa 2,2 Mol. HCl auf 1 Mol. Nitrosamin) isomerisiert und diese Lösung unter Rühren in die auf die angewandte Salzsäure berechnete Menge einer Bicarbonatlösung von bekanntem Gehalt gegossen. In diese Lösung, enthaltend das Diazohydrat neben überschüssiger Kohlensäure, wurde während 3 Stunden Kohlensäure eingeleitet, ohne daß eine Veränderung, von geringen Ausscheidungen abgesehen, eintrat. Nunmehr wurde der Kohlensäurestrom unterbrochen und das Reaktionsgefäß in kaltes Wasser gestellt. Nach 8stündigem Stehen waren Spuren des blauen p-Aminophenolfarbstoffes im Kupplungsprodukt mit R-Salz nachzuweisen. Nach 17stündigem Stehen war der rote p-Nitranilinfarbstoff nicht mehr erhältlich; es entstand nur mehr der blaustichige p-Aminophenolfarbstoff. Als Hauptprodukt fanden sich wieder Diazoaminokörper und etwas p-Nitranilin. Die Bildung der Diazoverbindung des p-Aminophenols vollzieht sich also bei Verwendung der Syndiazoverbindung des p-Nitranilins wesentlich langsamer als bei Verwendung des Antidiazotats.

2. Antidiazoverbindung der 1,4-Nitranilin-2-carbonsäure

Behufs Untersuchung des Verhaltens der Syn- und Antidiazoverbindung der 1,4-Nitranilin-2-carbonsäure wurde diese Carbonsäure zunächst in verdünnter Salzsäure möglichst fein suspendiert. Dies wird am besten dadurch erreicht, daß man die Säure aus alkalischer Lösung mit Salzsäure fällt. Zu dieser Suspension wird tropfenweise die berechnete Menge Natriumnitritlösung unter Kühlen und kräftigem Rühren hinzugegeben. Die Säure verschwindet vollständig, und es entsteht eine fahlgelbe Lösung des Diazoniumchlorids. Ein Teil dieser

Diazolösung wurde in Natronlauge gegeben und auf diese Weise in das Antidiazotat übergeführt; der andere Teil wurde in Bicarbonatlösung eingegossen. In beide Lösungen wurde Kohlensäure eingeleitet. Das Endergebnis war sowohl in bezug auf die Endprodukte als auch auf die Ausbeute dasselbe. Überraschenderweise ließen sich selbst nach zwölfstündigem Einleiten von CO_2 und ebenso langem Stehen beim Kuppeln mit R-Salz neben dem roten Farbstoff nur Spuren eines blaustichigen Farbstoffes nachweisen. Man erkennt hieraus einen eigenartigen, geradezu stabilisierenden[1]) Einfluß, den hier die Carboxylgruppe auf die zu ihr m-ständige Nitrogruppe ausübt.

3. Anti- und Syndiazoverbindung des o-Nitranilins

14 g = 0,1 Mol. o-Nitroanilin werden in 200 ccm Wasser und 20 ccm konz. Salzsäure unter gelindem Erwärmen gelöst und in eine Mischung von 500 g Eis, 8 g Nitrit und 12 ccm konz. Salzsäure unter kräftigem Umrühren eingegossen. Es entsteht eine fahlgelbe Lösung des o-Nitrobenzol-diazoniumchlorids, die, um eine Isomerisierung zum Antidiazotat herbeizuführen, in 300 ccm 15 prozent. Natronlauge eingetragen wurde. Daß eine vollkommene Isomerisierung eingetreten war, ließ sich daran erkennen, daß beim Eingießen dieser Lösung in bicarbonatische R-Salzlösung die Kupplung in der Kälte nur sehr träge eintrat.

Die Diazoniumchloridlösung wurde auf die für die angewandte Salzsäure berechnete Menge Natriumbicarbonat gegossen; sodann wurde sowohl in diese Lösung als auch in eine entsprechende Antidiazotatlösung 3 Stunden hindurch Kohlensäure in lebhaftem Strome eingeleitet. Es schieden sich dunkel gefärbte Nebenprodukte aus, die sich vorwiegend als Diazoaminokörper neben etwas o-Nitranilin erwiesen. Nach 3 stündigem Einleiten und ebenso langem Stehen der Reaktionsflüssigkeit war mit R-Salz zunächst keine Spur mehr des roten o-Nitranilinfarbstoffes zu erhalten, dagegen trat nach längerem Stehen Kupplung zu einem blaustichig-roten Farbstoff ein, der sich als identisch mit dem Farbstoff aus o-Oxy-Benzoldiazoniumchlorid und R-Salz erwies. Es wurden etwa 50% der angewandten Diazoverbindung des o-Nitroanilins in

[1]) Vgl. dagegen S. 79f.

die Diazoverbindung des o-Aminophenols übergeführt. Nach dem Verkochen der Diazolösung ließ sich aus dem Reaktionsprodukt Brenzcatechin isolieren.

Die neue Diazoverbindung wurde mit Resorcin, β-Naphthol, R-Salz und H-Säure gekuppelt. Der Resorcinfarbstoff wurde in konz. Ammoniak gelöst und unter Erwärmen mit Natriumhydrosulfit reduzierend aufgespalten. Die schwach gefärbte Reaktionsflüssigkeit wurde kochend heiß filtriert. Beim Erkalten schieden sich aus dem Filtrat farblose Blättchen aus, die bei 174° schmolzen, an der Luft bald dunkler wurden und sich als o-Aminophenol erwiesen.

Bei der Kupplung mit der Diazoniumverbindung des o-Aminophenols wurden folgende Beobachtungen gemacht:

1. Mit Resorcin in bicarbonatischer Lösung: In der Kälte tritt die Kupplung erst nach mehrstündigem Stehen ein. Beim Aufkochen erfolgt die Kupplung sofort.

In sodaalkalischer Lösung: Die Kupplung tritt ziemlich schnell schon in der Kälte ein, sofort beim Aufkochen.

In ätzalkalischer Lösung: Die Kupplung tritt in der Kälte sofort ein.

In acetatischer Lösung: In der Kälte erfolgt keine Kupplung, beim Erwärmen erst nach längerer Zeit.

Eigenschaften des Farbstoffes: Der Farbstoff ist in kaltem Wasser sehr schwer mit braunroter Farbe löslich, leicht löslich mit rotbrauner Farbe in Alkalien und Ammoniak. Der Aufguß der wäßrigen Lösung auf Fließpapier ist braungelb. Überstreichen des Aufgusses mit Natronlauge, Sodalösung und Ammoniak gibt einen intensiven Umschlag nach Rot, mit Salzsäure einen solchen nach Gelb.

2. Mit Naphthol in bicarbonatischer Lösung: In der Kälte keine, beim Erwärmen spurenweise Kupplung, bei gleichzeitiger Zersetzung der Diazolösung.

In sodaalkalischer Lösung: Die Kupplung tritt in der Kälte äußerst träge, beim Erwärmen sofort ein.

In ätzalkalischer Lösung: In der Kälte ist die Kupplung nach 10 Minuten scheinbar beendet, beim Erwärmen tritt sie sofort ein.

In acetatischer Lösung: Weder in der Kälte, noch beim Erwärmen ist eine Kupplung zu beobachten.

In Natronlauge und Soda ist der Farbstoff mit blaustichig-roter Farbe löslich, mit Salzsäure erfolgt eine Verschiebung des Tones nach Rotstichig-blau.

3. Mit R-Salz in bicarbonatischer Lösung: In der Kälte tritt keine Kupplung ein, beim Erwärmen sehr allmählich.

In sodaalkalischer Lösung: Die Kupplung erfolgt erst nach langem Stehen, beim Erwärmen etwas rascher als in Bicarbonat.

In 2prozent. ätzalkalischer Lösung: In der Kälte langsame, beim Erwärmen sofortige Kupplung.

Der Farbstoff ist in Wasser mit blaustichig-roter Farbe löslich, mit Soda und NaOH erfolgt eine Verschiebung des Tones nach Blau, mit Salzsäure nach Rot.

4. Mit H-Säure in bicarbonatischer Lösung: In der Kälte keine, beim Erwärmen kaum merkliche Kupplung.

In sodaalkalischer Lösung: Dasselbe Bild wie vorher.

In ätzalkalischer Lösung: In der Kälte keine Kupplung, beim Erwärmen sehr träge Kupplung.

Der Farbstoff ist in Wasser ziemlich leicht löslich, der Aufguß auf Fließpapier ist blaurot. Der Ton verschiebt sich beim Bestreichen mit Alkalien nach Blau, mit Säuren nach Rot.

Eine Isomerisierung der Diazolösung des o-Aminophenols beim Eingießen in Ätzalkali scheint nicht stattzufinden, da sich die ätzalkalische Lösung beim Erwärmen ziemlich rasch zersetzt, während Antidiazotatlösungen gegen Erwärmen immerhin eine gewisse Beständigkeit zeigen.

Versuche mit der Syndiazoverbindung des m-Nitranilins ließen erkennen, daß beim Eingießen in Natronlauge eine merkliche Isomerisierung nicht eintritt, ebensowenig ein Ersatz der Nitro- durch die OH-Gruppe bei der Einwirkung von CO_2 auf die mit Bicarbonat umgesetzte Diazochloridlösung.

II. Verhalten der Syn- und Antidiazoverbindungen des p-Nitranilins gegen Borsäure

10 g Antidiazotat wurden in 50 ccm Wasser gelöst und dieser Lösung 30 g Borsäure auf einmal zugesetzt. Nach 4- bis 5stündigem Stehen oder Schütteln des Reaktionsgemisches

auf der Maschine war beim Eingießen einer Probe in bicarbonatische R-Salzlösung keine Spur mehr des roten p-Nitranilinfarbstoffes erhältlich. Dafür entstand beim Erwärmen der entsprechende p-Aminophenolfarbstoff. In der Hauptsache war wieder der Diazoaminokörper entstanden, neben etwas p-Nitranilin. Wie die Kohlensäure, hat auch die Borsäure das Antidiazotat zunächst zur Synform isomerisiert. Die Ausbeuten an der neuen Diazokomponente sind in beiden Fällen dieselben, doch beträgt die Reaktionsdauer im Falle der Borsäure gegenüber der Kohlensäure das $2^1/_2$ fache. Auffallenderweise vermag die Borsäure aus der Synverbindung des p-Nitrodiazobenzols, wie sie erhalten wurde durch Eingießen der salzsauren Lösung des p-Nitrobenzol-diazoniumchlorids in eine, auf die vorhandene Salzsäure berechnete Na-Boratlösung, keinen p-Oxydiazokörper zu bilden.

III. Verhalten der Syn- und Antidiazoverbindung des p-Nitranilins gegen stark verdünnte Essigsäure

Die salzsaure Lösung des p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids wurde auf die $1^1/_2$ fache Menge des zur Neutralisierung der vorhandenen Salzsäure theoretisch erforderlichen Natriumacetats gegossen. Erst nach 16 stündigem Stehen war in der Reaktionsflüssigkeit die Syndiazoverbindung des p-Nitranilins nicht mehr mit R-Salz nachzuweisen. Die aus dem Acetat durch die Salzsäure freigemachte Essigsäure bewirkte dieselben Reaktionen wie die Kohlensäure. Wie dort, entstanden auch hier Diazoaminokörper, etwas p-Nitranilin, Natriumnitrit (bzw. HNO_2) und die Diazoverbindung des p-Aminophenols. Die Ausbeuten an den einzelnen Endprodukten sind ungefähr dieselben wie in dem auf S. 96 beschriebenen Versuche.

IV. Verhalten der Syn- und Antidiazoverbindung des p-Nitranilins gegen Bicarbonatlösung

100 ccm p-Nitrobenzol-diazoniumchloridlösung wurden in überschüssiges Natriumbicarbonat eingetragen. Nach 4 stündigem Stehen war die Syndiazoverbindung des p-Nitranilins vollständig verschwunden. Nach dem Eintragen der Reaktionsflüssigkeit in bicarbonatische R-Salzlösung trat beim Erwärmen Kupplung zum p-Aminophenolfarbstoff ein.

5 g p-Nitrobenzol-antidiazotat wurden in 50 ccm kaltem Wasser gelöst. Dieser Lösung wurde eine konz. Lösung von 3 g Natriumbicarbonat zugesetzt. Allmählich trat Isomerisierung der Lösung ein, dann schied sich Diazoaminokörper aus, und nach 3 stündigem Stehen war keine Diazoverbindung des p-Nitranilins mehr nachzuweisen; beim Erwärmen dieser Probe trat jedoch Kupplung zum blaustichig-roten p-Aminophenolfarbstoff ein.

Die Ausbeuten bei den letzten zwei Versuchen, sowohl an Diazoaminokörper als auch an p-Oxydiazobenzol, sind ungefähr dieselben wie bei den auf S. 93—99 beschriebenen Versuchen.

V.

a) Verhalten der Syndiazoverbindungen des o-, m- und p-Nitranilins gegen salpetrige Säure

Die überraschenden Ergebnisse unserer Untersuchungen über das Verhalten gewisser Syn- und Anti-Diazoverbindungen gegenüber CO_2 und Borsäure veranlaßten uns, auch den Einfluß der salpetrigen Säure auf die erwähnten Diazoverbindungen zu erforschen.

C. G. Schwalbe[1]) hat bereits den Einfluß der freien salpetrigen Säure auf eine kongosaure Diazoniumchloridlösung untersucht, hat sich jedoch mit den etwaigen Zersetzungsprodukten der kongosauren Diazoverbindung nicht weiter beschäftigt. Wir arbeiteten stets in salpetrigsaurem Medium bei Ausschluß jeder kongosauren Reaktion und gelangten dabei zu dem überraschenden Ergebnis, daß unter diesen Reaktionsbedingungen die Diazogruppe der diazotierten 3-isomeren Nitraniline in ziemlich guter Ausbeute durch die Nitrogruppe ersetzt wird. Es verlaufen hier, wie sich zeigte, zwei Reaktionen gleichzeitig. Einerseits verhält sich die salpetrige Säure ähnlich wie die Kohlen- und Borsäure, mit der Wirkung, daß die Nitrogruppe der diazotierten Nitraniline durch die OH-Gruppe ersetzt wird und ein Aminophenol entsteht. Diese Reaktion wird aber durch eine zweite Reaktion der Art in den Hintergrund gedrängt, daß Aminophenole nur in minimaler, gerade nachweisbarer Menge entstehen. Diese

[1]) Ber. 38, 2196 u. 3071 (1905).

zweite Reaktion, im vorliegenden Falle also die Hauptreaktion, führt einen Ersatz der Diazogruppe durch die NO_2-Gruppe herbei. Sandmeyer[1]) hat bereits eine ähnliche Reaktion für das p-Nitranilin angegeben. Er verkochte die saure Diazolösung des p-Nitranilins mit Natriumnitrit unter Zusatz von Kupferpulver als Katalysator; doch scheint diese Reaktion nicht sehr einheitlich zu verlaufen (die Ausbeute an p-Dinitrobenzol beträgt nur 42%). Wesentlich ist, daß auch Sandmeyer in kongosaurem Medium arbeitete. Houben (Bd. 4) erwähnt kurz die Arbeit eines englischen Chemikers, dem es gelang, in dem symmetrischen Tribrombenzol–Diazoniumsulfat die Diazogruppe mittels Kaliumnitrits durch die Nitrogruppe zu ersetzen und auf diese Weise zum symmetrischen Tribromnitrobenzol zu gelangen. Hierbei wird die Entstehung des entsprechenden Diazoniumnitrits als Zwischenprodukt angenommen.

In einem Becherglas wurde soviel Nitrit vorgelegt, daß die Salzsäure der daraufgegossenen Diazoniumchloridlösung vollständig neutralisiert wurde und außerdem noch soviel Nitrit übrigblieb, als der doppelten Menge der zur Reaktion notwendigen salpetrigen Säure entspricht. Schon wenige Minuten nach dem Eintragen der Diazoniumchloridlösung in das Nitrit war die Reaktion deutlich sichtbar. Im Falle der o- und p-Syndiazoverbindung bildet sich auf der Reaktionsflüssigkeit ein voluminöser Schaum, der durch den entweichenden Stickstoff verursacht wird; außerdem scheiden sich braune Flocken ab. Nach 4 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur war mit R-Salz nicht mehr der rote Nitranilinfarbstoff erhältlich; beim Erwärmen trat eine gerade noch sichtbare Kupplung zum Aminophenolfarbstoff ein; es hatten sich also Spuren der o- bzw. p-Oxydiazoverbindung gebildet. Die braunen Flocken wurden filtriert, aus 80 prozent. Essigsäure umkrystallisiert und zeigten alsdann den Schmelzpunkt des zugehörigen Dinitrobenzols: für o- 118°, für p-Dinitrobenzol 171°; die Schmelzpunkte der Rohprodukte lagen 10—14° tiefer. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure entstanden die zugehörigen Phenylendiamine.

[1]) Ber. **20**, 1494 (1887).

Im Falle der m-Nitrobenzol–Diazoniumverbindung setzten sich unter der Einwirkung des Nitrits an den Gefäßwänden braune, harzige Schmieren ab. Die Reaktion war nach 4 Stunden beendet; eine m-Oxydiazoverbindung ließ sich nicht nachweisen. Die Schmieren wurden zuerst mit 80 prozent. Essigsäure behandelt, dann aus Äther krystallisiert in langen Nadeln vom Schmp. 94° wie m-Dinitrobenzol. Bei der Reduktion entstand m-Phenylendiamin.

b) p-Chlordiazobenzol

1,27 g p-Chloranilin (0,01 Mol) wurden in üblicher Weise diazotiert. Sodann wurde die Lösung auf 5 g Natriumnitrit gegossen. Nach 8 stündigem Stehen war jede Kupplungsfähigkeit der Lösung mit R-Salz, sowohl in der Kälte als auch beim Erwärmen, verschwunden. Es hatten sich braune Schmieren abgesetzt, die gereinigt den Schmp. (83°) des p-Chlornitrobenzols aufwiesen.

c) Syndiazoverbindung der o-Nitranilin-p-sulfonsäure

2,48 g o-Nitranilin-p-sulfonsäure wurden diazotiert und dann auf 5 g Natriumnitrit gegossen. Nach 5 Minuten langem Stehen kuppelte die Lösung mit R-Salz nicht mehr zum roten o-Nitranilin-p-sulfonsäurefarbstoff, sondern beim Erwärmen zu dem blaustichig-roten Azofarbstoff der o-Aminophenolsulfonsäure. Es war also in diesem Fall durch die Einwirkung der schwachen salpetrigen Säure, entgegen der ursprünglichen Erwartung, die Nebenreaktion zur ausschließlichen Hauptreaktion und die Nitrogruppe durch die OH-Gruppe ersetzt worden.

d) Syndiazoverbindung des β-Naphthylamins

7 g β-Naphthylamin werden in die siedende Mischung von 15 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) und 250 ccm Wasser eingetragen. Wenn alles gelöst ist, wird rasch abgekühlt und der Brei von β-Naphthylaminnitrat, durch Zusatz von 1,2 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser, in eine Lösung von Naphthalindiazoniumnitrat übergeführt.

Wird nun nach Sandmeyer[1]) zu dieser Lösung $1^1/_2$ Mol. Kupferoxydul, je Mol. β-Naphthalindiazoniumnitrat, und etwas

[1]) Ber. **20**, 1494 (1887).

Alkohol zugegeben, so bilden sich nach mehrstündigem Stehen 7—8% β-Nitronaphthalin. Meisenheimer[1]) wandte etwas mehr Säure an und ließ den Versuch 2 Tage lang stehen; so konnte er die Ausbeute an β-Nitronaphthalin auf 30—35% erhöhen.

Wir unterwarfen das β-Naphthalindiazonium-Nitrat und -Chlorid derselben Reaktion wie die diazotierten Nitraniline und gossen die saure Lösung der Diazoniumsalze auf überschüssiges Nitrit. Schon nach kurzer Zeit schied sich eine reichliche Menge einer krystallinen Substanz aus, die sich jedoch bei näherer Untersuchung als abgeschiedenes Diazoniumsalz erwies. In der Flamme verpuffte es, beim Schlag explodiert es mit großer Heftigkeit. Nach Zugabe von Wasser ließen wir die Lösung bei Zimmertemperatur stehen. Erst nach 8tägigem Stehen war jede Kupplungsfähigkeit gegenüber R-Salz verschwunden. Wir unterwarfen das Reaktionsgemisch der Wasserdampfdestillation; dabei schieden sich aus dem Destillat etwa 0,4 g weiße Nadeln aus, die sich als β-Nitronaphthalin erwiesen.

C. Untersuchungen über die Gesetzmäßigkeit bei der Azokupplung mit Antidiazotat

I. Kupplung von I-, γ- und K-Säure

Wir wiederholten zunächst die von Bucherer und Möhlau am Schlusse ihrer Arbeit[2]) ausgeführten Versuche mit I- und γ-Säure und konnten dabei alle von ihnen beschriebenen Reaktionen bestätigen, insbesondere auch die Bildung zweier isomerer Farbstoffe bei der I- und bei der γ-Säure, und zwar je einen o- und einen p-Oxyazofarbstoff.

Aus den auf S. 82 angegebenen Gründen spalteten wir die erhaltenen Farbstoffe reduzierend auf, konnten aber in allen Fällen als Spaltstück neben der betreffenden Sulfonsäure nur p-Phenylendiamin nachweisen. Damit ist klargestellt, daß alle 4 Farbstoffe Farbstoffe des p-Nitranilins sind, und nicht etwa teilweise des p-Aminophenols.

---

[1]) Ber. **36**, 4157 (1903).
[2]) Dies. Journ. [2] **131**, 251 ff. (1931).

Wir versuchten nun, den abgeschiedenen Oxyazofarbstoff der K-Säure mit Antidiazotat auf der Aminoseite zum Disazofarbstoff zu kuppeln, und zwar in wäßrigem, acetatischem und bicarbonatischem Medium. Aber alle 3 Versuche schlugen trotz 8stündigen Erwärmens auf dem Wasserbade fehl, so daß sich die im allgemeinen Teil angeführte Kupplungsregel auch für Antidiazotat bestätigt.

II. Kupplungsreaktionen des Antidiazotats mit Pyrogallol, Salicylsäure, 1,3,6-Naphtholdisulfonsäure, 1,3,8-Naphtholdisulfonsäure, 1,6 + 1,7-Naphthylaminsulfonsäure (Clevesche Säure) und Resorcin

Je 0,1 Mol. obiger Azokomponenten wurde unter Zusatz von 10,6 g Soda in 150 ccm Wasser gelöst und dann die Aufschlemmung von 0,1 Mol. p-Nitrobenzol-antidiazotat in 100 ccm Wasser hinzugegeben. Dann wurden die Ansätze so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis kein Antidiazotat mehr durch die Tüpfelprobe mit R-Salz und verdünnter Essigsäure nachzuweisen war. Dieser Punkt war bei allen oben angeführten Säuren nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade erreicht.

Aufarbeitung obiger Ansätze:

1. Pyrogallol + Antidiazotat

Zur heißen Farbstofflösung wurden 10 g festes Kochsalz gegeben. Beim Erkalten schied sich der Farbstoff nahezu vollständig aus. Er ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, aber auch in heißem Wasser und in Alkalien.

Dieser und alle folgenden mit Antidiazotat erhaltenen Farbstoffe wurden vergleichshalber auch auf die übliche Weise mit Diazoniumchloridlösung in bicarbonatischem und acetatischem Medium hergestellt.

Beim Eintragen in konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff, der mittels Diazoniumchloridlösung erhalten wurde, gelbstichiger braun als derjenige, der mit dem Antidiazotat hergestellt wurde. Hieraus, sowie aus den Löslichkeitsverhältnissen, besonders aber aus dem Verhalten gegen Säuren, geht hervor, daß hier zwei verschiedene Farbstoffe vorliegen.

Farbstoff aus Pyrogallol und		
1. Antidiazotat	2. Diazol. + Bic.	3. Diazol. + Acet.
Löslichkeit in kaltem Wasser:		
schwer	leichter	leichter
Aufguß auf Fließpapier:		
gelbstichig grau	braun	braun
Umschlag mit HCl:		
keiner	gelb	gelb
NaOH:		
zuerst blaustichig	zuerst blau	zuerst blau
dann schmutzigbraun	dann braungelb	dann braungelb
Na_2CO_3, NH_3:		
keiner	keiner	keiner
Verdünnte Essigsäure:		
keiner	gelb	gelb

2. Salicylsäure + Antidiazotat

Der Farbstoff schied sich aus der Farbstofflösung in Form kleiner, gelbbrauner Nadeln aus. Reaktionen:

Farbstoff aus Salicylsäure und		
1. Antidiazotat	2. Diazol. + Bic.	3. Diazol. + Acet.
Löslichkeit in kaltem Wasser:		
schwer löslich	ebenso	ebenso
Aufguß auf Fließpapier:		
gelb	ebenso	ebenso
Umschlag mit HCl:		
Aufhellung des Farbtones	ebenso	ebenso
NaOH:		
rot	rot	rot
Na_2CO_3, NH_3:		
etwas nach Rot	ebenso	ebenso
CH_3COOH:		
hellgelb	ebenso	ebenso
Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4:		
braungelb	ebenso	ebenso

Es war also in allen 3 Fällen der bekannte p-Oxyazofarbstoff entstanden.

3. 1,3,6-Naphtholdisulfonsäure + Antidiazotat

Aus der Farbstofflösung schied sich beim Erkalten ein Farbstoff aus. Aus der Mutterlauge konnte nach dem An-

säuern mit Salzsäure und Sättigen mit Kochsalz ein zweiter Farbstoff gefällt werden.

1,3,6-Säure + 1. Antidiazotat		2. Diazol. + Bic.	3. Diazol. + Acet.
1. Fällung	2. Fällung		
Löslichkeitsverhältnis in kaltem Wasser:			
schwer löslich	leicht löslich	löslich	löslich
Aufguß auf Fließpapier:			
gelbstichig-rot	rot	gelbstichig-rot	gelbstichig-rot
Umschlag mit HCl:			
keiner	gelb	gelb	gelb
Na_2CO_3:			
blaustichig-rot	blauviolett	Mischung beider	
NaOH:			
blauviolett	ebenso	ebenso	ebenso
Essigsäure:			
keiner	gelb	gelb	gelb
Lösung in konz. H_2SO_4:			
gelbstichig-rot	blauviolett	Mischfarbe	

Die Farbstoffe, die durch Kuppeln der 1,3,6-Säure mit Diazoniumchloridlösung erhalten wurden, stellen gleichfalls eine Mischung der beiden mit Antidiazotat erhaltenen Farbstoffe dar. Hier und in allen folgenden Fällen wurden auch die beiden mit Diazoniumchlorid erhaltenen Farbstoffe getrennt und in fester Form abgeschieden. Aus dem Farbton des ursprünglichen Farbstoffgemisches ist deutlich zu ersehen, daß in der Mischung der schwerer lösliche o-Oxyazofarbstoff überwiegt. Insbesondere ist dies bei der acetatischen Kupplung der Fall. Aus den oben verzeichneten Umschlagsreaktionen ist zu schließen, daß der schwerer lösliche Farbstoff der o-Oxyazofarbstoff ist, da die p-Oxyazofarbstoffe erfahrungsgemäß durch eine geringere „Echtheit" gegenüber Säuren und Alkalien gekennzeichnet sind.

4. 1,3,8-Naphtholdisulfonsäure + Antidiazotat

Aus der Farbstofflösung schied sich beim Erkalten ein Farbstoff aus. Ein zweiter wurde aus der Mutterlauge durch Ansäuern mit Salzsäure und Sättigen mit Kochsalz ausgefällt.

Eigenschaften der Farbstoffe aus 1,3,8-Säure und

	1. Antidiazotat		2. Diazol. + Bic.	3. Diazol. + Acet.
	1. Fällung	2. Fällung		
Löslichkeit in kaltem Wasser:	schwer löslich	leicht löslich	löslich	löslich
Aufguß auf Fließpapier:	rotstichig-gelb	ebenso	ebenso	ebenso
Umschlag mit HCl, CH_3COOH:	keiner	keiner	keiner	keiner
NaOH:	blau	blau	blau	blau
Na_2CO_3, NH_3:	keiner	blau	etwas blauer	etwas blauer
Lösung in konz. H_2SO_4:	blaustichig-rot	blauviolett	Mischfarbe	

Auch im Falle der 1,3,8-Naphtholdisulfonsäure war also weder bei der Kupplung mit Antidiazotat noch mit Diazoniumchloridlösung eine einheitliche Farbstoffbildung eingetreten, doch läßt die Mischfarbe des Kupplungsproduktes aus der 1,3,8-Säure und der Diazoniumchloridlösung deutlich das Überwiegen des schwerer löslichen Farbstoffes erkennen, der auch im vorliegenden Falle als o-Oxyazofarbstoff anzusehen ist.

5. 1,6- + 1,7-Naphthylaminsulfonsäure + Antidiazotat

Aus der Farbstofflösung konnte erst nach Sättigen mit Kochsalz und Ansäuern der Farbstoff gefällt werden.

Eigenschaften der Farbstoffe aus 1,6- + 1,7-Säure und

	1. Antidiazotat	2. Diazol. + Bic.	3. Diazol. + Acet.
Löslichkeit in kaltem Wasser:	schwer löslich	schwer löslich	schwer löslich
Aufguß auf Fließpapier:	blaustichig-rot	desgl.	desgl.
Umschlag mit HCl, $CH_3.COOH$:	rot	rot	rot
NaOH, Na_2CO_3, NH_3:	rotstichig-blau	desgl.	desgl.
Lösung in konz. H_2SO_4:	blauviolett	desgl.	desgl.

Es ist zu vermuten, daß, wie vorauszusehen, sich bei allen 3 Kupplungsarten nur die entsprechenden p-Aminoazofarbstoffe gebildet haben.

6. Resorcin und Antidiazotat

Der Farbstoff schied sich beim Erkalten nahezu vollständig aus und läßt sich aus Alkohol in feinen, kleinen Nadeln krystallisieren.

Die Eigenschaften der Farbstoffe aus Resorcin und
1. Antidiazotat 2. Diazol. + Bic.
waren in allen Fällen vollkommen gleich.

Löslichkeit in kaltem Wasser: schwer löslich.
Aufguß auf Fließpapier: gelb.
Umschlag mit HCl: hellgelb.
Na_2CO_3, NH_3: etwas grünstichig.
NaOH: blauviolett.
Lösung in konz. Schwefelsäure: gelb.

Auch die Schmelzpunkte der beiden Farbstoffe wurden übereinstimmend zu 172° befunden.